



Cristallisation et transferts thermiques dans un polymère thermoplastique semi-cristallin en refroidissement rapide sous pression

Xavier Tardif

► To cite this version:

Xavier Tardif. Cristallisation et transferts thermiques dans un polymère thermoplastique semi-cristallin en refroidissement rapide sous pression. Thermique [physics.class-ph]. Université de Nantes, 2012. Français. NNT : . tel-00880924

HAL Id: tel-00880924

<https://theses.hal.science/tel-00880924>

Submitted on 7 Nov 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE NANTES
Ecole polytechnique de l'Université de Nantes

ÉCOLE DOCTORALE SPIGA

Année 2012

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Cristallisation et transferts thermiques dans un polymère thermoplastique semi-cristallin en refroidissement rapide sous pression

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Énergétique, Génie des procédés
Spécialité : Thermique

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Xavier Tardif

Le 22 octobre 2012, devant le jury ci-dessous

Président	Gilles Régnier,	<i>Professeur,</i>	<i>ENSAM ParisTech</i>
Rapporteurs	René Fulchiron,	<i>Maître de conférences HDR,</i>	<i>Université Claude Bernard Lyon I</i>
	Michel Vincent,	<i>Directeur de recherche CNRS,</i>	<i>Mines ParisTech</i>
Examineurs	Dominique Gobin,	<i>Directeur de recherche CNRS,</i>	<i>École Centrale Paris</i>
	Nicolas Boyard,	<i>Chargé de recherche CNRS,</i>	<i>Université de Nantes</i>
	Vincent Sobotka,	<i>Maître de conférences,</i>	<i>Université de Nantes</i>
	Didier Delaunay,	<i>Directeur de recherche CNRS,</i>	<i>Université de Nantes</i>

Directeur de thèse : Didier Delaunay

ED : SPIGA

UNIVERSITÉ DE NANTES
Ecole polytechnique de l'Université de Nantes

ÉCOLE DOCTORALE SPIGA

Année 2012

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Cristallisation et transferts thermiques dans un polymère thermoplastique semi-cristallin en refroidissement rapide sous pression

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Énergétique, Génie des procédés
Spécialité : Thermique

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Xavier Tardif

Le 22 octobre 2012, devant le jury ci-dessous

Président	Gilles Régnier,	<i>Professeur,</i>	<i>ENSAM ParisTech</i>
Rapporteurs	René Fulchiron,	<i>Maître de conférences HDR,</i>	<i>Université Claude Bernard Lyon I</i>
	Michel Vincent,	<i>Directeur de recherche CNRS,</i>	<i>Mines ParisTech</i>
Examineurs	Dominique Gobin,	<i>Directeur de recherche CNRS,</i>	<i>École Centrale Paris</i>
	Nicolas Boyard,	<i>Chargé de recherche CNRS,</i>	<i>Université de Nantes</i>
	Vincent Sobotka,	<i>Maître de conférences,</i>	<i>Université de Nantes</i>
	Didier Delaunay,	<i>Directeur de recherche CNRS,</i>	<i>Université de Nantes</i>

Directeur de thèse : Didier Delaunay

ED : SPIGA

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une thèse BDI co-financé par le CNRS et la région *Pays de la Loire*. Je remercie très chaleureusement le Laboratoire de Thermocinétique de Nantes dans son ensemble et plus particulièrement Didier Delaunay. Je vous dois beaucoup, vous m'avez donné l'opportunité de faire cette thèse. Je vous remercie également pour votre enthousiasme constant pendant ces trois années.

Je tiens à remercier Monsieur Michel Vincent et Monsieur René Fulchiron qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteur de ce travail. Monsieur Dominique Gobin, je vous suis reconnaissant d'avoir accepté de faire partie du jury. Gilles, je te remercie pour plusieurs raisons ! D'abord pour ton accueil à Paris, puis pour avoir suivi mon travail du début à la fin, je te suis également très reconnaissant d'avoir accepté de présider le jury.

Nicolas, je te remercie très chaleureusement. J'ai beaucoup apprécié de travailler avec toi, je souhaite par ailleurs que cela continue ! J'espère aussi n'avoir pas été un voisin trop bruyant pendant ces trois années !

Vincent, un très grand merci. Evidement, je suis très heureux d'avoir eu l'occasion de travailler avec toi, mais surtout tu as parfaitement su faire la part des choses entre le travail et l'amitié. Un grand merci !

Je remercie très chaleureusement tous les membres du laboratoire pour leur sympathie durant ces trois années. Un très très merci à Brigitte, Christine et Nathalie (même si j'attends toujours la licence recherche Moldflow ! ...). Un autre très grand merci à Christophe, Jérôme et Gwen le roi du bon coin. Nicolas, je te remercie très sincèrement. Sans ta compétence, ta motivation et ton aide, je n'aurais pas pu aller bien loin. Travailler avec toi a été très enrichissant, ma thèse te doit beaucoup. Néanmoins, j'attends toujours ma cale de 10 μm ...

Je remercie également tout ceux que j'ai pu côtoyer pendant ces trois années : Cathy Castelain, Jérôme Belletre, Christophe Josset, Bruno Auvity, Jean-Luc Bailleul, Gilberto Domingues, Steven Le Corre.

Je souhaite par ailleurs un très bon courage à Baptiste pour la poursuite de son travail et à tous les autres doctorants, stagiaires et ATER : Arab, Benjamin (qui prendrait le risque ?), Boubou, Boussad, D'Artagnan, Donia, Gaelle, Géraldine, Houssein, Jalal, Merouane , Petit Abdel , Simon, Stéphane, Tala et Zinnedine.

Une mention spéciale pour les deux compères de radeau Maxime (gros dégouuu-tant!!) et Jean Carambole Denis. Je vous remercie très sincèrement pour les bons moments partagés, pour tous les projets officiels et aussi pour tous les trucs qu'on n'a pas raconté ... Je vous souhaite par ailleurs de finir votre thèse dans les meilleures conditions. Bon courage !

Ces trois années ont vraiment été passionnantes, enrichissantes. La thèse s'est déroulée dans les meilleures conditions, du début à la fin. C'est grâce à la remarquable bonne ambiance au sein du laboratoire !

Dans ma tête, la thèse sera indissociable de ces trois années de coloc. Un très très grand merci à LaurentChou et MarianeChou, je me souviendrai longtemps des soirées *l'amour est dans le pré* et de l'affaire du cornichon... Merci également à Nounouchenamourdamour !

Un très grand merci à tous les copains et aux grosses torches de polytech !

Table des matières

Nomenclature	6
Introduction générale	8
1 Etude bibliographique	10
1.1 Cristallisation des polymères semi-cristallins	10
1.1.1 Microstructure	10
1.1.2 Taux de cristallinité	11
1.1.3 Température de fusion thermodynamique d'un cristal parfait . . .	12
1.1.4 Approche locale de la cinétique	13
1.1.5 Approche globale de la cinétique	16
1.1.6 Influence de la pression sur cinétique	19
1.1.7 Influence du cisaillement sur la cinétique	22
1.1.8 Techniques de mesures de la cinétique de cristallisation	24
1.2 Propriétés thermiques des polymères semi-cristallins	28
1.2.1 Enthalpie de cristallisation	28
1.2.2 Masse volumique et diagramme PvT	29
1.2.3 Chaleur spécifique	35
1.2.4 Conductivité thermique	38
1.3 Conclusion	45
2 Identification simultanée des propriétés thermophysiques lors de la solidification d'un polymère thermoplastique semi-cristallin	47
2.1 Mesure du volume spécifique	49
2.1.1 Description du moule PvT α	49
2.1.2 Protocole expérimental	50
2.1.3 Résultats et discussion	52
2.2 Description du modèle numérique	54

2.2.1	Discrétisation du Problème	55
2.2.2	Variation de Volume	58
2.2.3	Convergence et algorithme	58
2.2.4	Validation du modèle numérique	60
2.3	Mesure de la conductivité thermique	62
2.3.1	Présentation de la méthode inverse	62
2.3.2	Etude numérique	65
2.3.3	Identification numérique à partir de la mesure de température . .	66
2.3.4	Identification expérimentale de la conductivité thermique	73
2.4	Identification de la cinétique de cristallisation	80
2.5	Conclusion partielle	88
3	Conception d'un PvT thermoplastique	89
3.1	Description du moule PvT thermoplastique	89
3.2	Instrumentation du moule PvT	91
3.3	Analyse des transferts de chaleur dans le moule PvT thermoplastique . .	92
3.3.1	Etude du chauffage	95
3.3.2	Etude du refroidissement	95
3.4	Mesure du Volume spécifique	102
3.4.1	Protocole expérimental et mesures du volume spécifique	102
3.5	Identification de la cinétique de cristallisation dans le PvT thermoplastique	108
3.5.1	Modélisation et Discrétisation des transferts de chaleur dans le polymère	108
3.5.2	Présentation de la méthode et validation numérique	110
3.5.3	Identification de la cinétique de cristallisation du polypropylène HV252 à 60MPa	114
3.6	Mesure de la conductivité thermique	119
3.7	Conclusion partielle	122
4	Cristallisation à haute vitesse de refroidissement	123
4.1	Transferts de chaleur par rayonnement	125
4.1.1	Propriétés radiatives d'un corps noir	125
4.1.2	Loi de Planck	125
4.2	Choix du matériel	128
4.2.1	Choix de la fibre optique	128
4.2.2	Détecteurs infrarouges	129
4.2.3	Choix du photodétecteur	132

4.2.4	Mise en place de la fibre optique	134
4.3	Mesure de la température de surface	139
4.3.1	Etalonnage du photodétecteur	139
4.3.2	Etude du refroidissement rapide	140
4.4	Validation numérique de l'identification de la cinétique à partir de la température de surface	144
4.5	Conclusion partielle	148
5	Etude du procédé d'injection thermoplastique et application au retrait des polymères semi-cristallins	149
5.1	Analyse du cycle de mise en forme de la pièce SWIMM	150
5.2	Modélisation des transferts de chaleur dans la cavité moulante	152
5.3	Discretisation du problème	153
5.3.1	Injection et maintien : le volume et la pression sont imposés . . .	153
5.3.2	Chute de pression isochore : le volume et la masse sont connus . .	154
5.3.3	Refroidissement isobare avant l'éjection : la masse et la pression sont connues	155
5.4	Identification de la cinétique	155
5.5	Conclusion partielle	158
	Conclusion générale et perspectives	159
	Annexes	162
	Diagrammes PvT	162
	Matrices du modèle numérique	164
	Calcul de la variable adjointe	166
	Formulaire photo-détecteur	168
	Bibliographie	175

Nomenclature

T	Température [$^{\circ}C$]
P	Pression [Pa]
V	Volume [m^3]
t	Variable temporelle [s]
$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement s^{-1}
ν	Coefficient de Poisson
c_{ani}	Proportion de retrait dans le sens transverse
v	Volume spécifique [m^3/kg]

TABLE 1 – Lettres et symboles généraux

λ	Conductivité thermique [$W/m.K$]
ρ	Masse volumique [kg/m^3]
Cp	Chaleur spécifique [$J/kg.K$]
φ	Densité de flux de chaleur [W/m^2]
ϕ	Flux de chaleur [W]
ΔH	Enthalpie de cristallisation [J/kg]
rtc	Résistance thermique de contact [$K.m^2/W$]
h	Coefficient d'échange [$W/m^2.K$]
b	Diffusivité thermique [$W.s^{1/2}/m^2.K$]

TABLE 2 – Lettres et symboles : transferts de chaleur

λ	Longueur d'onde [μm]
L	Luminance [$W/m^2.\mu m$]
M	Emittance [W/m^2]
ϵ	Emissivité
σ	Constante de Stephan [$W/m^2.K^4$]
D^*	Déectivité [$cm.Hz^{1/2}/W$]
NEP	Bruit de mesure d'un photo-détecteur [W]
ΔU	Tension générée par le photo-détecteur [V]

TABLE 3 – Lettres et symboles : transferts radiatifs

α	Cristallinité relative
n	Exposant d'Avrami
K_{Av}	Fonction cinétique d'Avrami [s^{-n}]
K_{Oz}	Fonction cinétique d'Ozawa [$(s/K)^{-n}$]
K_{Nak}	Fonction cinétique de Nakamura
N	Nombre de germes [m^{-3}]
$N(T)$	Nombre de germes induits thermiquement [m^{-3}]
N_β	Nombre de germes induit par le procédé [m^{-3}]
G	Vitesse de croissance des sphérolites [m/s]
T_∞	Température sous laquelle le mouvement des macromolécules est impossible [K]
T_m^P	Température de fusion d'un cristal de taille infinie à la pression P [K]
T_g	Température de transition vitreuse [K]
U	Energie d'activation [$J/K.mol$]

TABLE 4 – Lettres et symboles : cristallisation

dr	Taille d'une maille : discrétisation radiale
δr	Distance séparant deux mailles voisines : discrétisation radiale [m]
dm	Masse d'une maille [kg]
$X(\beta)$	Sensibilité au paramètre β
$X^*(\beta)$	Sensibilité réduite au paramètre β
$J(\beta)$	Critère
$re(\beta)$	Erreur sur le paramètre β liée à l'identification
p	Profondeur de descente
w	Direction de descente
Indice a	Pour le polymère amorphe
Indice $s-c$	Pour le polymère semi-cristallin
Indice i	Désigne la maille dans le problème discrétisé
Exposant k	Désigne l'instant dans le problème discrétisé
Exposant it	Désigne l'itération pour la méthode inverse

TABLE 5 – Lettres et symboles : modèle numérique et méthode inverse

Introduction générale

Le premier polymère est inventé en 1870 par les frères Hyatt qui cherchaient un substitut à l'ivoire dans la fabrication des boules de billard. Depuis les matières plastiques, et plus particulièrement les thermoplastiques semi-cristallins, sont très largement utilisées dans la vie courante et dans des secteurs plus techniques comme l'aéronautique ou l'automobile où la simulation du procédé est indispensable. Dans ces procédés de mise en forme, le matériau est successivement chauffé par friction, fondu puis refroidi sous haute pression jusqu'à la solidification, or ces matériaux sont thermiquement isolants, les sollicitations mécaniques et thermiques lors de la mise en œuvre sont donc très importantes.

C'est pourquoi, une description précise des transferts de chaleur est indispensable dans la simulation et l'optimisation des procédés, car la qualité des pièces thermoplastiques semi-cristallines est fortement liée à l'histoire thermique pendant la mise en forme à travers la cristallisation. Cela requiert de connaître précisément les propriétés thermophysiques du polymère en fonction de la température et du taux de cristallinité pour obtenir des résultats fiables. L'objectif de ce travail est de développer des dispositifs expérimentaux associés à des méthodes d'identification afin de mesurer les propriétés thermiques et la cinétique de cristallisation du polymère dans les conditions de mise en œuvre.

Ce mémoire est organisé en 5 chapitres. Le premier est consacré à l'étude bibliographique. Il traite de la cristallisation en général et des propriétés thermiques de polymères semi-cristallins. On y décrit également de décrire les différentes méthodes de caractérisation des polymères thermoplastiques.

Le deuxième chapitre présente la mise au point d'un protocole de mesure et d'identification des propriétés thermiques ainsi que de la cinétique de cristallisation de polypropylène par méthodes inverses sous faible pression et à faible vitesse de refroidissement. La méthode est basée sur la mesure du volume du polymère lors du refroidissement et

du changement de phase.

Le troisième chapitre présente la conception d'un nouvel appareil PvT fonctionnant jusqu'à 400°C et 200 MPa. Il a été conçu à la suite de l'étude sur le PvT α et validé expérimentalement. La conductivité thermique et la cinétique de cristallisation ont été mesurées sous forte vitesse de refroidissement (100K/min) et sous forte pression (60 MPa).

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude de la cristallisation à très forte vitesse de refroidissement. Un capteur de luminance combinant une fibre optique et un photodétecteur a été installé sur un banc expérimental du laboratoire pour mesurer la température de surface d'un polypropylène et ainsi identifier sa cinétique de cristallisation en refroidissement très rapide (100K/s). La mise en place de la fibre et le choix du capteur sont détaillés, ainsi que le protocole d'étalonnage. Enfin, la méthode d'identification de la cinétique de cristallisation est validée à travers une expérience numérique.

Enfin, le dernier chapitre traite du procédé d'injection thermoplastique en présentant une méthodologie d'identification de la cinétique de cristallisation à partir de la mesure de pression.

Chapitre 1

Etude bibliographique

1.1 Cristallisation des polymères semi-cristallins

Dans le cas d'un polymère semi-cristallin, on appelle cristallisation le changement de phase qui le fait passer de l'état 100% amorphe fondu à l'état semi-cristallin solide .

1.1.1 Microstructure

La cristallisation des polymères est un changement de phase hors équilibre thermodynamique. Le polymère passe localement de l'état amorphe à l'état cristallin. En phase amorphe, les chaines polymères ne sont pas organisées. Lors du changement de phase, les chaines s'organisent en lamelles cristallines (figure 1.1) , qui est l'entité cristalline de base et dont l'épaisseur est de l'ordre de 10 nm.

Le sphérolite est l'élément le plus caractéristique des polymères semi-cristallins, il est généralement de forme sphérique (figure 1.1 et figure 1.2). Le nombre et la taille des sphérolites est déterminant pour les propriétés physiques (mécaniques, thermiques, optiques). Il est formé lors de la cristallisation d'un polymère semi-cristallin, composé de lamelles cristallines grandissant autour d'un centre et séparées les unes des autres par des zones amorphes. Son rayon est de l'ordre du micron. La croissance du sphérolite s'effectue par allongement des lamelles cristallines, par repliement et dépôt des chaines. Il est possible d'observer des sphérolites (figure 1.2) au microscope optique en transmission (en lumière polarisée).

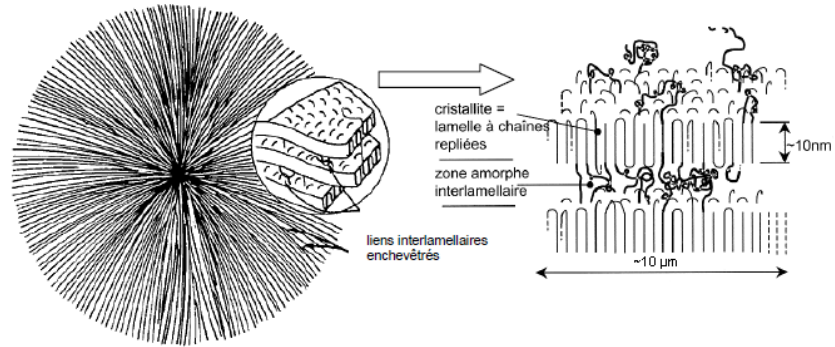


FIGURE 1.1 – Représentation d'un sphérolite [107]

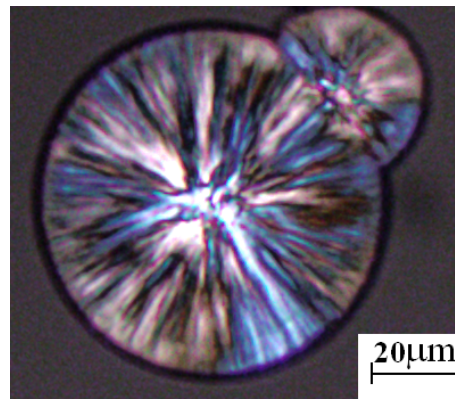


FIGURE 1.2 – Sphérolite (polypropylène Isplen) observé au microscope optique en lumière polarisée

1.1.2 Taux de cristallinité

Le taux de cristallinité global $X(t)$ représente la proportion (en masse ou en volume) de matière cristalline dans l'ensemble de l'échantillon. Ce taux dépend du temps, des conditions expérimentales (température, pression, cisaillement) et de la nature du polymère. La cristallinité relative $\alpha(t)$ représente le rapport du taux de cristallinité et du taux de cristallinité maximal X_∞ .

$$\alpha(t) = \frac{X(t)}{X_\infty} \quad (1.1)$$

1.1.3 Température de fusion thermodynamique d'un cristal parfait

La température de fusion thermodynamique T_m^0 correspond à la température à laquelle le polymère cristallin est plus stable que le polymère amorphe. Cette température correspond au croisement des enthalpies libres du polymère amorphe et d'un cristal parfait. C'est un paramètre essentiel pour la compréhension et la modélisation de la cristallisation des polymères semi-cristallins.

On définit le degré de surfusion comme étant l'écart entre la température du polymère et la température de fusion thermodynamique.

$$\Delta T = T_m^0 - T \quad (1.2)$$

Yamada *et al* [101] présentent deux méthodes pour déterminer T_m^0 , toutes deux issues de la théorie d'Hoffman et Lauritzen [48]. Dans le cas de la méthode de Gibbs-Thomson, il s'agit de mesurer la température de fusion pour plusieurs épaisseurs de lamelles cristallines. L'expression de Gibbs-Thomson conduit à :

$$T_m(l) \approx T_m^0 - \frac{C}{l} \quad (1.3)$$

Avec $C = \frac{2\sigma_e T_m^0}{\Delta h}$ où σ_e , Δh et T_m^0 sont respectivement l'énergie libre de surface, l'enthalpie de fusion et la température de fusion infinie. L'épaisseur l peut être mesurée par diffraction aux rayons X [41]. En traçant l'évolution de la température de fusion en fonction de l'inverse de l'épaisseur et en extrapolant à une épaisseur infinie, on détermine T_m^0 .

La méthode d'Hoffman - Weeks est plus aisée à mettre en oeuvre et plus couramment utilisée. Basée aussi sur un bilan d'enthalpie libre, elle relie la température de fusion à la température de cristallisation (pour une cristallisation isotherme) :

$$T_m(l) = T_m^0 (1 - 1/D) + T_c/D \quad (1.4)$$

$$D = [l\Delta h (T_m^0 - T)] / [2\sigma_e T_m^0] \quad (1.5)$$

Elle consiste à faire cristalliser le polymère à différentes températures. Il s'agit ensuite de tracer $T_m = f(T_c)$. L'intersection de cette droite avec $f(x) = x$ donne la température de fusion pour un cristal de taille infinie.

Plusieurs auteurs [75, 101, 25] ont étudié le cas du polypropylène, De Rosa [25] et Petraccone [75] par la méthode d'Hoffman-Weeks et Yamada [101] par Gibbs-Thomson. La température de fusion thermodynamique se situe autour de 185 ° C.

1.1.4 Approche locale de la cinétique

La cristallisation est la combinaison de deux phénomènes, la germination et la croissance. On notera \dot{N} la fréquence d'activation des germes et G la vitesse de croissance des germes. La théorie de la germination-croissance est décrite par Hoffman et Lauritzen [48], remise à jour par Hoffman-Miller [38]. Dans un article plus récent, Cheng *et al* [22] proposent une revue de la théorie et une étude expérimentale de la cristallisation du polyéthylène. La formation des germes cristallins dans le polymère fondu représente la germination (aussi appelée nucléation), l'accroissement des entités cristallines est appelé « croissance ». Un germe est viable si il est thermodynamiquement stable [100, 63], c'est à dire si il dépasse une taille critique, cette théorie étant basée sur une analyse thermodynamique. Nous rappelons à cette occasion qu'un corps est stable thermodynamiquement si son enthalpie libre est minimum. Le matériau cristallise si cela entraine une diminution de l'enthalpie libre.

Germination

C'est la variation d'enthalpie libre d'un germe qui renseigne sur sa stabilité thermodynamique. Cette variation s'exprime comme la somme de l'enthalpie libre volumique et de l'enthalpie libre surfacique.

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_{cris} + \pi r^2 \sigma \quad (1.6)$$

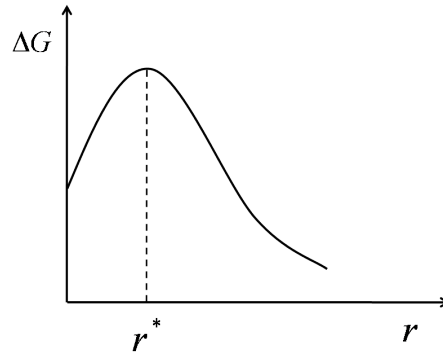
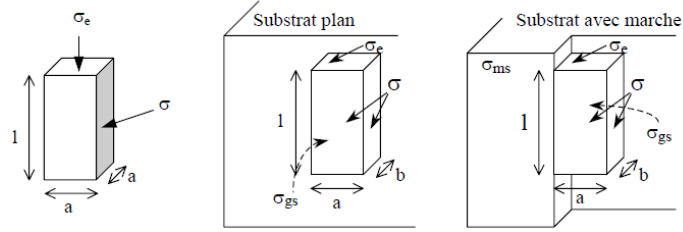


FIGURE 1.3 – Rayon critique d'un germe associé à l'enthalpie

L'enthalpie libre de surface fondu-cristal (notée σ) est positive, elle s'oppose à la création d'un germe. Δg_{cris} représente l'enthalpie libre volumique du cristal, et r le rayon du germe cristallin. En revanche, $-\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_{cris}$ est négative quand la température du polymère est inférieure à T_m^0 . Δg_{cris} s'accroît quand le degré de surfusion augmente. Le



	Germination primaire	Germination secondaire	Germination tertiaire
Variation d'enthalpie libre	$\Delta G = -a^2 l \Delta g + 2a^2 \sigma_e + 4al\sigma$	$\Delta G = -ab(l\Delta g - 2\sigma_e) + 2bl\sigma + al(\sigma + \sigma_{gs} - \sigma_{ms})$	$\Delta G = -ab(l\Delta g - 2\sigma_e) + (a+b)l(\sigma + \sigma_{gs} + \sigma_{ms})$
Dimensions critiques du germe	$a^* = \frac{4\sigma}{\Delta g}$ $l^* = \frac{4\sigma_e}{\Delta g}$	$a^* = \frac{4\sigma}{\Delta g}$ $l^* = \frac{4\sigma_e}{\Delta g}$ $b^* = \frac{2(\sigma + \sigma_{gs} - \sigma_{ms})}{\Delta g}$	$a^* = b^* = \frac{2(\sigma + \sigma_{gs} - \sigma_{ms})}{\Delta g}$ $l^* = \frac{4\sigma_e}{\Delta g}$
Variation d'enthalpie libre critique	$\Delta G^* = \frac{32\sigma^2 \sigma_e}{(\Delta g)^2}$	$\Delta G^* = \frac{16\sigma \sigma_e (\sigma + \sigma_{gs} - \sigma_{ms})}{(\Delta g)^2}$	$\Delta G^* = \frac{8\sigma_e (\sigma + \sigma_{gs} - \sigma_{ms})^2}{(\Delta g)^2}$

FIGURE 1.4 – Les différents régimes de germination [41]

germe cristallin n'est stable, et apte à la croissance, qu'une fois le rayon critique atteint : $r \geq \frac{3\sigma}{4\Delta g}$ (cf figure 1.3). Le rayon critique est le rayon minimum tel que l'augmentation du rayon du germe provoque la diminution de l'enthalpie libre $\frac{\partial \Delta G}{\partial r} \leq 0$. Si le germe est formé spontanément et uniquement constitué de polymère, la germination est homogène (cas d'une surfusion élevée). Si le germe est créé à partir d'une seconde phase présente dans le polymère (agents nucléants ou impuretés), la germination est hétérogène.

S.Karpp-Pfordt [41] présente dans le tableau de la figure 1.4 les différents régimes de germination, et les dimensions critiques associées dans le cas où le germe est considéré comme un parallélépipède. Notons que pour que la germination hétérogène soit énergétiquement rentable, l'enthalpie libre de surface germe-substrat doit être plus faible que l'enthalpie libre germe-polymère fondu.

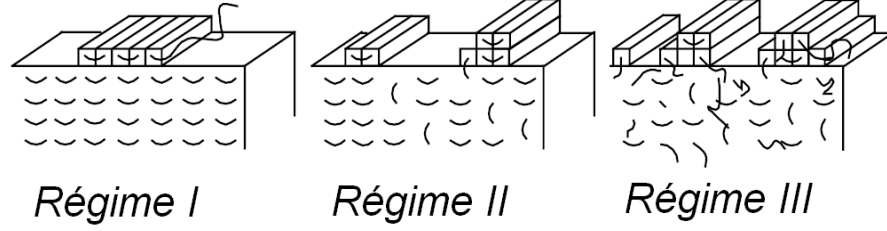


FIGURE 1.5 – Régimes de croissance des sphérolites [51] [41]

Croissance

La croissance désigne l'augmentation du volume de la structure semi-cristalline. Elle correspond au dépôt de germes secondaires sur un substrat (selon trois régimes) puis à la complétion de la couche de cristaux sur toute la largeur de la lamelle par germination tertiaire sur substrat cohérent [41]. Seuls les germes dont le rayon est supérieur au rayon critique peuvent croître, ce qui implique que le polymère soit en état de surfusion. Le modèle d'Hoffman-Lauritzen [38, 48] est le plus souvent utilisé. Il décrit la croissance des lamelles cristallines selon trois régimes qui dépendent du degré de surfusion. La figure 1.5 représente la croissance d'un sphérolite sur une *surface de croissance*.

- Régime I : A faible degré de surfusion, une fois qu'un germe est formé il croît latéralement.
- Régime II : Pour un degré de surfusion intermédiaire, il y a compétition entre la croissance latérale sur la surface de croissance et le dépôt de nouveaux germes.
- Régime III : A fort degré de surfusion, la croissance latérale est trop lente comparée à la vitesse de dépôt des germes.

$$G = G_0 \exp \left(-\frac{K_g}{T(T_m^0 - T)} \right) \exp \left(-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)} \right) \quad (1.7)$$

$G_0 \exp \left(-\frac{K_g}{T(T_m^0 - T)} \right)$ décrit la croissance des lamelles cristallines. $G_0 [m/s]$ est une constante. $K_g [K^2]$ est également un paramètre dont l'expression dépend du régime de croissance. $T_m^0 [K]$ est la température de fusion thermodynamique. $T [K]$ est la température du polymère.

D'autre part, la croissance dépend aussi de l'aptitude des chaînes macromoléculaires à se mouvoir dans le fondu ; ce que décrit le terme $\exp \left(-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)} \right)$ de l'équation 1.7.

$U^*[J/mol]$ est l'énergie d'activation du mouvement macromoléculaire dans le fondu. $T_\infty[K]$ représente la température, en dessous de laquelle tout mouvement des chaînes devient impossible qui est estimée à $T_\infty = T_g - 30$. Puis, $R[J/K.mol]$ est la constante des gaz parfaits.

La courbe $G(T)$ est en forme de cloche. Sous faible degré de surfusion, la diffusion des chaînes est grande, mais la vitesse de dépôt et la croissance sont faibles. Sous fort degré de surfusion, c'est l'inverse, la vitesse de dépôt des chaînes est très grande, mais les chaînes diffusent très mal. C'est pourquoi, il y a une température telle que la croissance est maximum.

1.1.5 Approche globale de la cinétique

Les modèles cinétiques globaux ne tiennent plus compte de la croissance d'un sphérolite en particulier. Ces modèles cinétiques dérivent de la théorie de Kolmogoroff [45] qui exprime le taux de transformation en fonction du nombre de germes activés au cours du temps (N) et en fonction de la vitesse de croissance des entités cristallines (G). Le modèle de Kolmogoroff (eq :1.8) est basé sur une approche probabiliste bien décrite par Zinet [107] et Karpp-Pfordt [41]. Mandelkern [64] propose, par ailleurs, une revue des modèles cinétiques les plus utilisés. Fulchiron [98] note que la théorie d'Avrami et celles qui en découlent ne prennent pas en compte la cristallisation secondaire, la fin de la cristallisation étant « mal » décrite.

$$\alpha(t) = 1 - \exp \left\{ -\frac{4\pi}{3} \int_0^t \dot{N}(t') \left(\int_{t'}^t G(u) du \right)^3 dt' \right\} \quad (1.8)$$

Théorie d'Avrami

Le modèle d'Avrami [4, 5, 6] est le plus connu pour la cristallisation isotherme des polymères. Il s'appuie sur les hypothèses suivantes :

- Les germes sont uniformément répartis dans le volume de contrôle
- Les germes potentiels disparaissent une fois activés ou absorbés
- L'échantillon est isochore
- Les germes croissent à vitesse constante car la température est constante et à fréquence d'activation constante (\dot{N} est indépendant du temps)
- La géométrie est imposée

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-K_{av}(T).t^n) \quad (1.9)$$

Forme des sphérolites	Germination sporadique	Germination instantanée
Sphères	4	3
Disques	3	2
Batonnets	2	1

TABLE 1.1 – Valeur de l'exposant d'Avrami n en fonction de la géométrie et de la germination

Dans l'équation d'Avrami (1.9), $\alpha(t)$ représente le taux de transformation à un instant donné. $K_{av}(T)[s^{-n}]$ est une fonction dépendante de la température qui traduit l'aptitude du polymère à cristalliser. n est l'exposant d'Avrami et dépend à la fois de la géométrie des structures semi-cristallines et du type de germination (table : 1.1). La germination est dite sporadique si les germes stables à une température donnée apparaissent petit à petit (\dot{N} petit) ; elle est instantanée si tous les germes sont générés instantanément (\dot{N} élevée).

On peut relier la cristallisation selon la formulation d'Avrami à celle d'Hoffman-Lauritzen dans le cas de sphérolites sphériques par l'expression suivante :

$$K_{Av} = \frac{4}{3}\pi N_0 G^n \quad (1.10)$$

Dans ce cas, N_0 représente le nombre de germes actifs et $G[m/s]$ désigne la vitesse de croissance des germes.

$$N_0 = \exp(a * ((T_m^P - T)) + b)) \quad (1.11)$$

Théorie d'Ozawa

Ozawa [73] étend la théorie d'Avrami à la cristallisation à vitesse de refroidissement constante. La vitesse de croissance et la germination sont thermodépendantes. La théorie suppose également que G et \dot{N} varient de la même manière, c'est à dire que $\frac{G}{\dot{N}}$ est constant.

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\frac{K_{Oz}(T)}{\Phi^n}\right) \quad (1.12)$$

Ce modèle permet de déterminer la cinétique de cristallisation à des températures plus faibles que le modèle d'Avrami et se rapproche des conditions de mise en forme des polymères. $\Phi[K/s]$ représente la vitesse de refroidissement, n est l'exposant d'Avrami. $\ln(-\ln(1 - \alpha(t))) = \ln(K_{Ozawa}) - n \cdot \ln(\Phi)$ permet de déterminer graphiquement l'exposant d'Avrami et la fonction cinétique K_{Oz} . Cependant, pratiquement cette méthode est

limitée par le nombre de points exploitables pour tracer la droite. On peut par ailleurs relier K_{Av} à K_{Oz} par l'expression suivante :

$$K_{av} = \left(-\frac{d\left(K_{oz}^{1/n}(T)\right)}{dT} \right)^n \quad (1.13)$$

Théorie de Nakamura

Nakamura [43, 44] étend à son tour la théorie d'Avrami à la cristallisation à vitesse de refroidissement quelconque.

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(-\left[\int_0^t K_{nak}(T(t)).dt\right]^n\right) \quad (1.14)$$

Patel [74] propose d'exprimer le modèle de Nakamura sous forme différentielle .

$$\frac{\partial\alpha}{\partial t} = n.K_{nak}(T)[1 - \alpha(t)].[-\ln(1 - \alpha)]^{1-1/n} \quad (1.15)$$

Il est possible de relier le modèle d'Avrami à celui de Nakamura par l'expression suivante :

$$K_{Nak} = K_{Av}^{1/n} \quad (1.16)$$

Notons qu'à partir de la formulation intégrale de Nakamura, on déduit immédiatement les formulations d'Avrami et d'Ozawa.

Formulation de Schneider

Schneider [84] propose une approche différente pour décrire la cristallisation. Partant du modèle de Kolmogoroff, il développe un système d'équations différentielles que Zinet [107] détaille parfaitement. Il obtient un système d'équations différentielles du premier ordre où chaque équation s'écrit $\dot{\phi}_{i-1}(t) = G(t).\phi_i(t)$ L'avantage de ce modèle est de mieux tenir compte de la cristallisation secondaire qui rappelons-le, reste mal décrite par la formulation d'Avrami.

Les fonctions auxiliaires sont présentées (equ 1.17-1.20) ci-dessous :

$$\phi_0(t) = \frac{4\pi}{3} \int_0^t \dot{N}(t') \left(\int_{t'}^t G(u) du \right)^3 dt' \quad (1.17)$$

$$\phi_1(t) = 4\pi \int_0^t \dot{N}(t') \left(\int_{t'}^t G(u) du \right)^2 dt' \quad (1.18)$$

$$\phi_2(t) = 8\pi \int_0^t \dot{N}(t') \left(\int_{t'}^t G(u) du \right) dt' \quad (1.19)$$

$$\phi_3(t) = 8\pi \int_0^t \dot{N}(t') dt' \quad (1.20)$$

La vitesse de changement de phase peut ensuite s'exprimer :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = G(t) \cdot \phi_1(t) \cdot \exp(-\phi_0(t)) \quad (1.21)$$

1.1.6 Influence de la pression sur cinétique

Trotignon et Verdu ont d'abord montré [90, 91] que la pression influence la morphologie des pièces injectées. Luyé *et al* [62] ont ensuite observé que la pression augmente la température de demi-cristallisation (figure 1.6) (i.e $\alpha = 0.5$) à partir de mesure PvT.

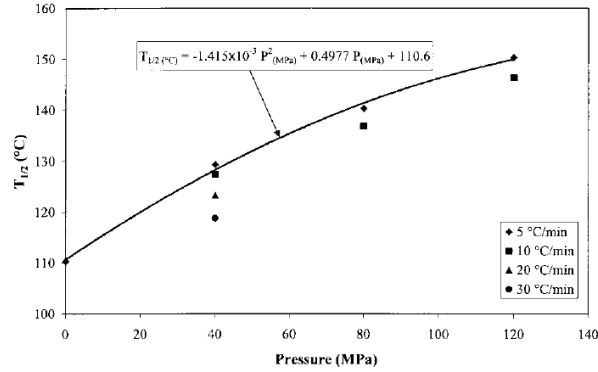


FIGURE 1.6 – Evolution de la température de demi-cristallisation ([62])

Watanabe [96] montre que la cristallisation est d'autant plus rapide que la pression est importante. En effet, Fulchiron [98, 99, 3, 33] montre que la pression change la température de fusion. Plus la pression est importante, plus la température de fusion thermodynamique est importante, ce qui entraîne un degré de surfusion plus grand pour

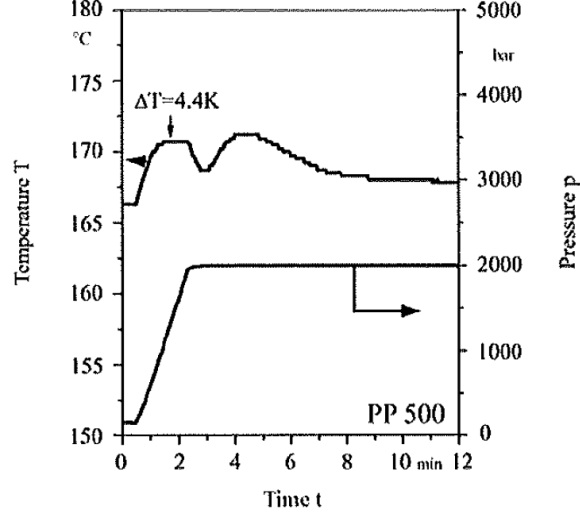


FIGURE 1.7 – Cristallisation du polypropylène induite par compression [81]

une même température. Rudolph *et al* [81], à travers une étude en PvT , montrent également que la cristallisation est piézo-dépendante en déclenchant la cristallisation d'un polypropylène par une augmentation brusque de la pression (figure 1.7). Ils maintiennent un polypropylène fondu à 167°C et 100 bars, puis lui appliquent une montée en pression (1900 bars en 1 minute). Le premier pic de température est lié à la compression adiabatique, le second est causé par la cristallisation qui entraîne le dégagement de l'enthalpie de changement de phase. Les études précédentes sont confirmées par Cuong Le *et al* [49] dans un article récent. Koscher [46] propose de modéliser la température de fusion thermodynamique par un polynôme de degré 2.

$$T_m^0(P) = T_{m,Patmo}^0 + a_p \cdot P + b_p \cdot P^2 \quad (1.22)$$

La pression est exprimée par P en Pascal, a et b sont des coefficients qui dépendent du matériau. Le tableau 1.2 récapitule les valeurs des paramètres de la fonction d'Hoffmann-Lauritzen ainsi que l'expression de $T_m^0(P)$ déterminée par Koscher [46].

Nous représentons sur la figure 1.8 l'évolution du logarithme népérien de la fonction cinétique d'Avrami pour un polypropylène. On remarque que la pression est très influente et qu'elle nécessite d'être prise en compte.

Coefficients de G_0	
U^*	$6270[J/mol]$
T_∞	$T_g - 30[^\circ C]$
G_0	$282.87[m/s]$
Kg	$5.5e5[K^{-2}]$
Coefficients de N_0	
a	$0.156[K^{-1}]$
b	15.1
n	3
Coefficients de $T_m^0(P)$	
a_p	$2.83.10^{-7}[K.P^{-1}]$
b_p	$2.08.10^{-18}[K.P^{-2}]$

TABLE 1.2 – Valeurs numériques des paramètres de la fonction cinétique du HV252

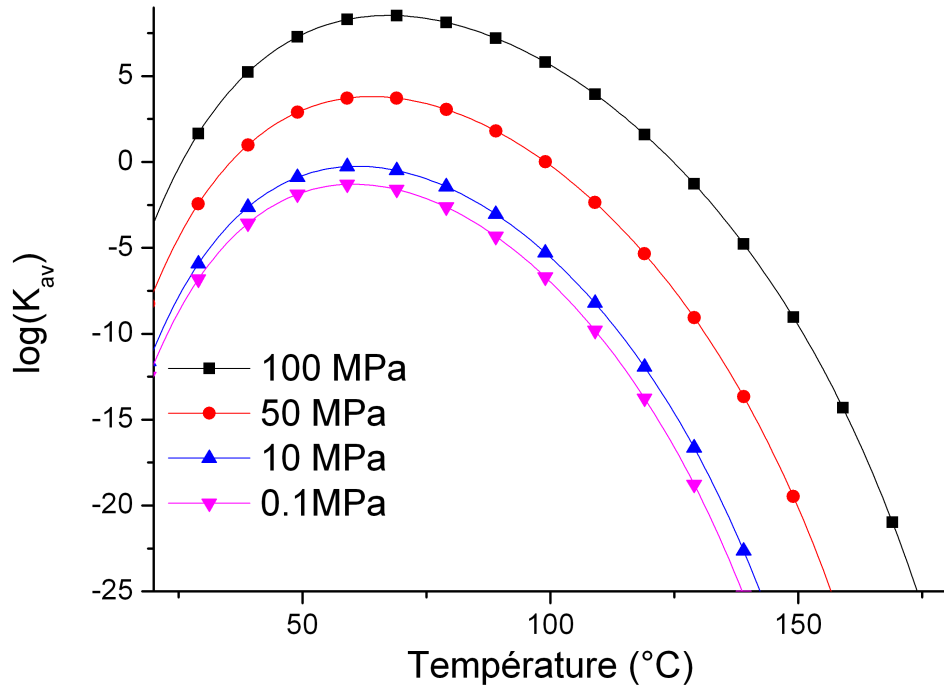


FIGURE 1.8 – Fonction d'Avrami du polypropylène HV252 en fonction de la température et de la pression

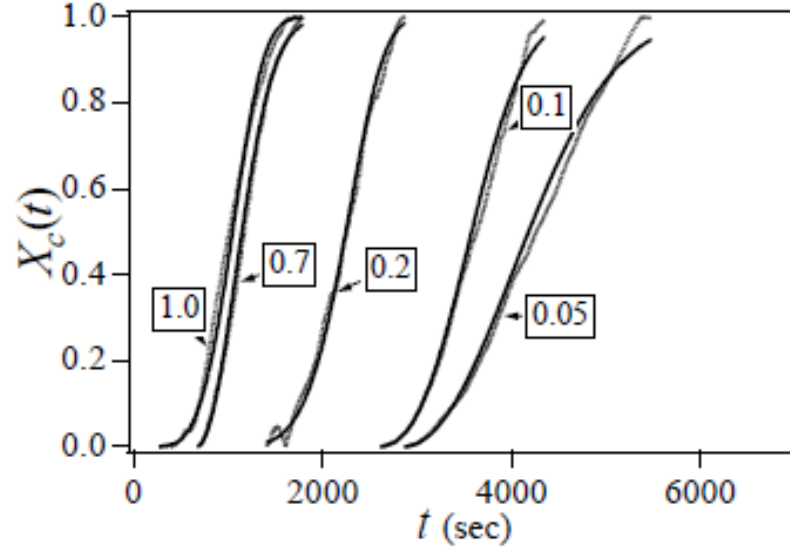


FIGURE 1.9 – Influence du cisaillement sur la cristallisation Masubuchi *et al* [66], $1[s^{-1}] < \dot{\gamma} < 0.05[s^{-1}]$

1.1.7 Influence du cisaillement sur la cinétique

Masubuchi [66] analyse l'influence du cisaillement sur la cristallisation à partir d'un rhéomètre. Il montre (figure 1.9) que le cisaillement accélère grandement la cristallisation des polymères, ce que confirment Watanabe *et al* [96] et Martins *et al* [65]. Le taux de cisaillement n'est pas le seul responsable de l'accélération de la cinétique, le temps de pré-cisaillement est aussi influent. Ce dernier correspond au temps pendant lequel la contrainte est appliquée au polymère fondu. Koscher *et al* [47] étudient le cisaillement sur du polypropylène et les auteurs montrent que la morphologie est modifiée. D'autre part, Naudy *et al* [71] tirent des conclusions similaires dans le cas du poly(m-xylène adipamide). Par ailleurs, l'analyse de Mendoza [69] montre un gradient de cristallinité surtout visible sur une pièce injectée de 1 mm d'épaisseur (figure 1.10) que le gradient de température ne peut pas expliquer. Martins *et al* [65] observent qu'au delà d'une *contrainte critique* (qui est le produit du temps de pré-cisaillement par le taux de cisaillement), le cisaillement n'accélère plus la cinétique de cristallisation.

Koscher suggère que l'accélération de la cinétique est due à l'activation de certains germes par le cisaillement. Cette hypothèse est reprise par Otmani *et al* [72] et Zinet *et al* [106]. Les auteurs postulent par ailleurs que la vitesse de croissance n'est pas modifiée

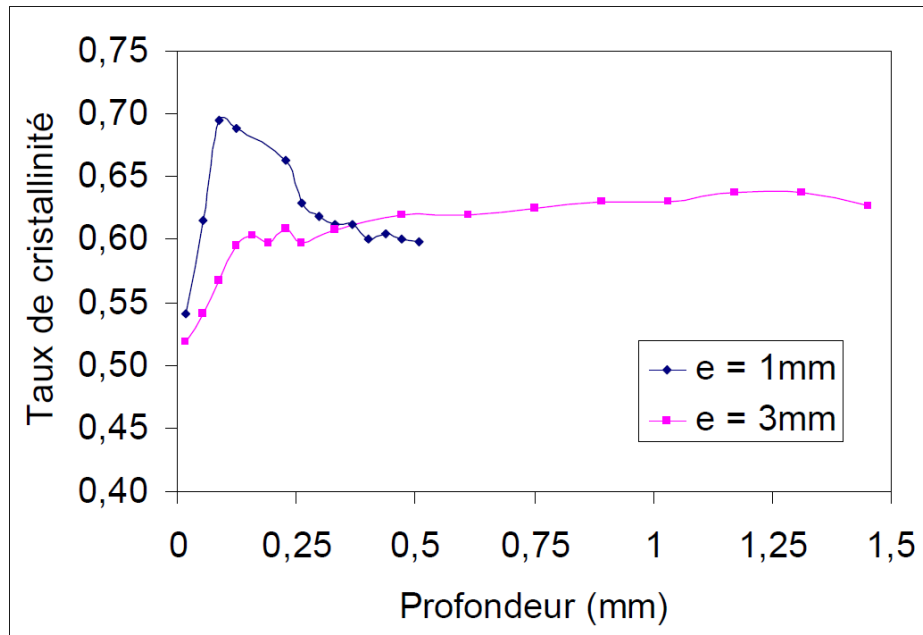


FIGURE 1.10 – Evolution de la cristallinité d'un polypropylène en fonction de l'épaisseur [69]

par le cisaillement.

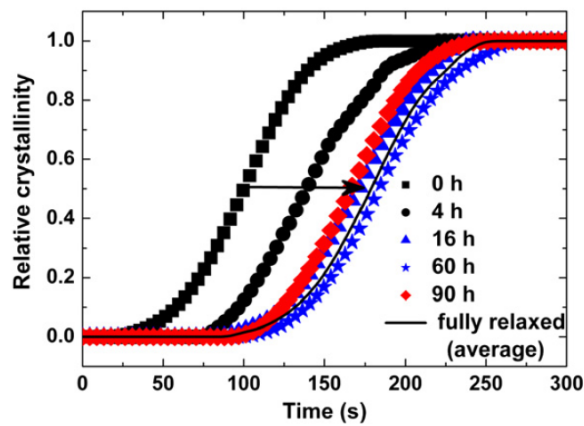


FIGURE 1.11 – Influence du temps de relaxation après un pré-cisaillement [65] de $8.3s^{-1}$ pendant 1200 secondes

Enfin, certains auteurs ont montré que le temps de relaxation après un pré-cisaillement

est extrêmement long (plusieurs heures) alors que le temps de reptation est très court (moins d'une seconde). Martins *et al* (figure 1.11) montrent dans le cas du polypropylène que le temps de relaxation nécessaire pour effacer l'impact du cisaillement est beaucoup plus long que le temps de reptation des chaînes.

1.1.8 Techniques de mesures de la cinétique de cristallisation

S.Karpp-Pfordt [41] présente plusieurs méthodes de mesure des paramètres cinétiques :

- La DSC
- La microscopie optique associée à une platine de cisaillement chauffante-refroidissante
- Le rhéomètre
- La diffusion des rayons X

Ces méthodes ne sont pas exhaustives et ne seront pas toutes détaillées. Nous nous attacherons à présenter succinctement l'analyse par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) et la microscopie optique.

Analyse DSC

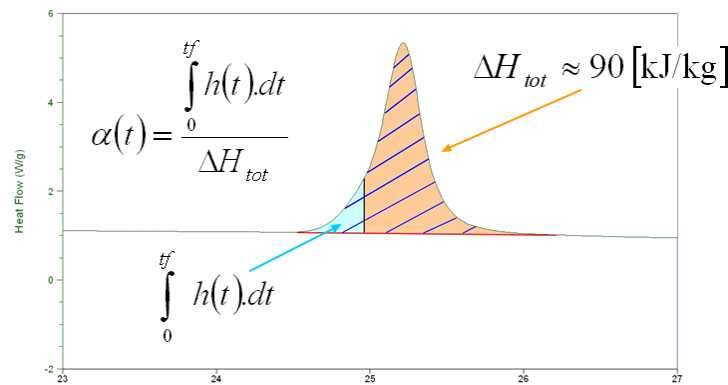


FIGURE 1.12 – Mesure DSC lors de la cristallisation d'un échantillon de polypropylène

L'analyse et la mesure de la cinétique de cristallisation est désormais classique. L'idée est d'enregistrer la variation de flux liée à la cristallisation et de calculer le rapport entre l'énergie dégagée à un instant donné et l'enthalpie totale de cristallisation à partir du flux mesuré pendant la cristallisation isotherme. Le flux enregistré pendant la cristallisation isotherme à 128°C d'un polypropylène est présenté sur la figure 1.13, le premier pic est lié au

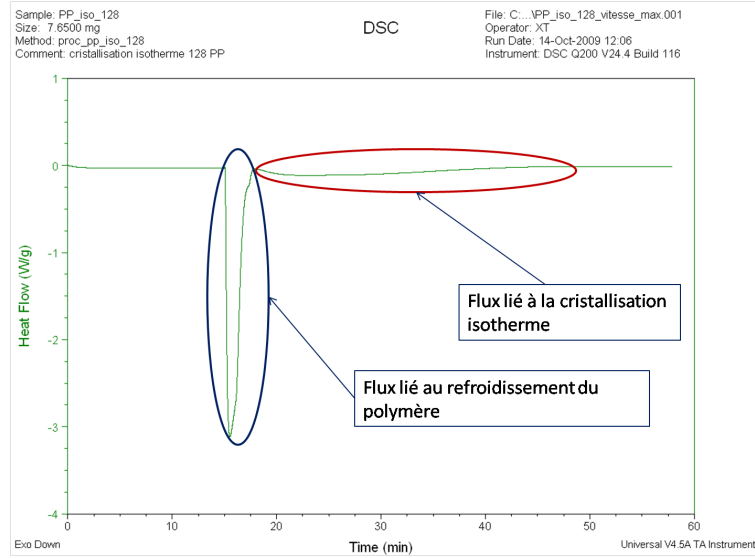


FIGURE 1.13 – Cristallisation isotherme d'un polypropylene en DSC à 128°C

refroidissement brutal du matériau et le second est lié à la cristallisation isotherme. La figure 1.12 illustre la méthode pour calculer $\alpha(t)$. La méthode la plus commune est rappelée par Lorenzo *et al* [59] dans le cas de la cristallisation isotherme. Il s'agit de tracer :

$$\ln(-\ln(1 - \alpha(t))) = \ln(K_{Av}) + n \cdot \ln(t) \quad (1.23)$$

A partir du tracé de cette droite, on remonte immédiatement à K_{Av} pour la température étudiée. L'exposant d'Avrami n est également obtenu.

Il est également possible d'utiliser le temps de demi-cristallisation. Rappelons que le temps de demi-cristallisation, le plus souvent noté $t_{1/2}$ correspond au temps nécessaire pour que $\alpha = 0.5$. En connaissant la valeur de n , la valeur de K_{Av} vaut :

$$K_{Av} = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}^n} \quad (1.24)$$

Cette méthode a néanmoins ses limites, l'échantillon doit cristalliser à température constante. La vitesse de refroidissement doit donc être suffisante pour atteindre la température voulue sans que l'échantillon n'ait commencé à cristalliser. A haute température, donc faible surfusion, le flux est très faible car la cristallisation est très lente. Les DSC conventionnelles sont limitées à des vitesses de refroidissement de quelques dizaines de Kelvin par minute. Au delà, l'échantillon risque de ne plus être isotherme.

L'étude de la cristallisation anisotherme est présentée par Sajkiewicz *et al* [82]. Il s'agit de réaliser plusieurs cristallisations à vitesse constante, et de tracer la droite suivante.

$$\ln(-\ln(1 - \alpha(t))) = \ln(K_{Oz}) - n \ln(\Phi) \quad (1.25)$$

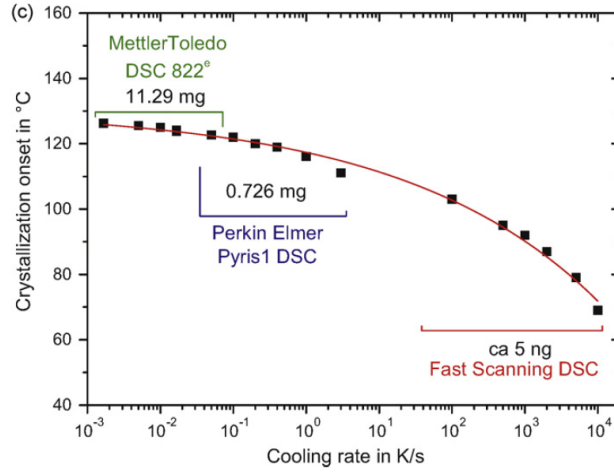


FIGURE 1.14 – Onset de cristallisation pour du Polyéthylène en fonction de la vitesse de refroidissement [105]

Des dispositifs plus rapides annoncent des vitesses de refroidissement beaucoup plus grandes, ces vitesses sont nécessaires pour comprendre les procédés de mises en forme des polymères. Zhuravlev *et al* [105] présentent un dispositif expérimental capable de refroidir à $10^4 K/min$ et analysent ainsi la cristallisation d'un *Ultra High Molecular Weight PolyEthylène* (UHMWPE) en fonction de la vitesse de refroidissement (figure 1.14).

Mesure par microscopie optique

La visualisation par microscopie optique est associée à plusieurs méthodes d'identification de la cinétique de cristallisation.

Boyer *et al* [16] présentent l'identification des paramètres d'Hoffman-Lauritzen. Il s'agit de venir mesurer la vitesse de croissance des sphérolites en fonction de la température, ainsi que le nombre de germes en fonction de la température. Ces mesures

associées à un protocole numérique permettent de remonter à l'expression d'Hoffman-Lauritzen. Boyer *et al* [15] présentent un dispositif expérimental permettant de mesurer la cinétique de cristallisation sous forte vitesse de refroidissement.

L'autre technique, mise au point par Titolanlio [18] et présentée par Karpp-Pfordt [41], est une analyse globale du flux lumineux traversant l'échantillon observé. Les propriétés optiques du polymère sont directement dépendantes du taux de cristallisation. On fait l'hypothèse que ce taux est lié à la variation d'intensité lumineuse traversant l'échantillon par l'équation suivante :

$$\alpha(t, T) = \frac{I(t, T) - I_{min}}{I_{max} - I_{min}} \quad (1.26)$$

De toutes ces études, il résulte qu'il est difficile d'estimer les cinétiques de cristallisation à fort degré de surfusion du fait de la rapidité du phénomène.

1.2 Propriétés thermiques des polymères semi-cristallins

La connaissance des propriétés thermophysiques des polymères est indispensable à la compréhension et à l'étude de la mise en forme des matériaux. Dans le cas du procédé d'injection, le polymère semi-cristallin est successivement fondu par cisaillement et chauffage dans le fourreau de la vis d'injection, puis injecté à haute température (250 °C dans le cas du polypropylène) dans un moule régulé en température (40 °C pour le polypropylène). Pour modéliser correctement le procédé, la conductivité thermique, la masse volumique et la chaleur spécifique doivent être connues précisément en fonction des conditions de mise en forme : température, pression, cisaillement et des autres contraintes mécaniques imposées.

1.2.1 Enthalpie de cristallisation

Nous avons vu précédemment que la cristallisation entraîne un dégagement de chaleur. Nous avons représenté sur la figure 1.15 le flux de chaleur pendant la cristallisation, l'enthalpie de cristallisation correspond à l'intégrale du flux sur la durée de la cristallisation. On constate qu'à des vitesses de refroidissement modérées, l'enthalpie de cristallisation est indépendante de la vitesse de refroidissement. Notons cependant que si la vitesse est suffisamment grande, la cristallisation est susceptible d'être arrêtée, l'enthalpie de cristallisation sera donc moins grande.

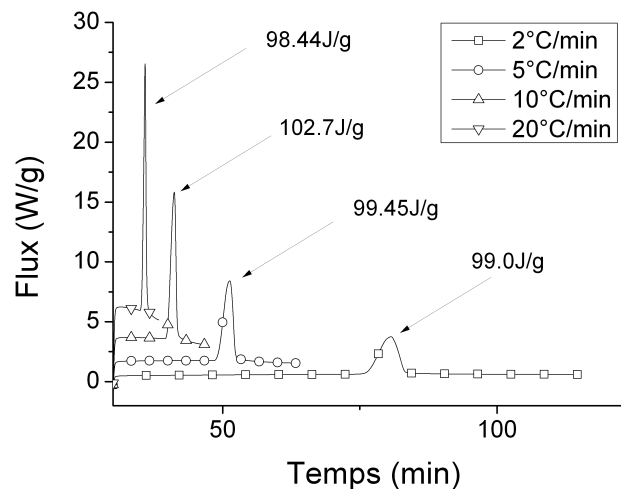


FIGURE 1.15 – Enthalpie de cristallisation à différentes vitesses de refroidissement

1.2.2 Masse volumique et diagramme P-v-T

Le problème des retraits dans la mise en forme des polymères semi-cristallin est fondamental. Pour les maîtriser, nous devons connaître très précisément l'évolution de la masse volumique du polymère en fonction de la pression, de la température et du taux de cristallinité. Le Bot [50] et Neindre *et al* [55] font un rappel des modèles théoriques prédisant le volume spécifique des polymères amorphes. Néanmoins, ces modèles prédictifs nécessitent la connaissance de paramètres difficilement accessibles alors que des mesures associées à des lois semi-empiriques permettent de prédire avec précision le comportement des polymères. C'est pourquoi nous présenterons quelques modèles semi-empiriques, puis nous nous attacherons à présenter les méthodes et appareils de mesures dédiés au volume spécifique.

Modèles semi-empiriques

Dans la zone de transition du diagramme P-v-T entre le polymère amorphe fondu et le polymère semi-cristallin on doit tenir compte de la coexistence des deux phases. Nous avons vu plus tôt que la cristallisation dépend fortement des conditions expérimentales et du passé du matériau (histoire thermique, cisaillement, pression). Le volume spécifique doit être modélisé par une loi des mélanges :

$$v = \alpha.v_{s-c} + (1 - \alpha).v_a \quad (1.27)$$

Où v_{s-c} représente le volume spécifique de la phase semi-cristalline, v_a le volume spécifique de la phase amorphe fondu et α est la cristallinité relative. On peut également exprimer $v_{s-c} = X_\infty.\alpha.v_c + (1 - X_\infty.\alpha).v_a$ où v_c représente le volume spécifique du cristal.

Equations de Tait Le modèle de Tait a été élaboré en 1888 par Peter Guthrie Tait [86]. Les mesures et les études qui ont conduit au développement de ce modèle ont été réalisées lors de l'expédition scientifique du H.M.S Challenger entre 1873 et 1876. Pour plus de précision le lecteur pourra lire l'article de Dymond *et al* [28] publié à l'occasion des 100 ans de la publication de P.G Tait.

L'équation originale de Tait, où A et π sont des paramètres à identifier, v est le volume spécifique, p est la pression et v_0 le volume spécifique à pression atmosphérique, est la suivante :

$$\frac{v_0 - v}{p \cdot v_0} = \frac{A}{\pi + p} \quad (1.28)$$

Les équations sont ensuite modifiées par Tammann [87] et plus tard par Hayward [36] :

$$v(P, T) = v_0(T) \cdot \{1 - C \cdot \ln(1 + P/B(T))\} \quad (1.29)$$

$$v_0(T) = b_1 + b_2(T - b_5) \quad (1.30)$$

$$B(T) = b_3 \cdot \exp(-b_5(T - b_5)) \quad (1.31)$$

$$T_{lim} = b_5 + b_6 \cdot P \quad (1.32)$$

Le méthode d'identification des paramètres b_i ($i = [1...5]$) et T_{lim} du modèle est détaillée en annexe, $C = 0.0894$ est constant.

Modèle de Spencer et Gilmore Le modèle de Spencer et Gilmore est tiré de l'équation de Van der Waals :

$$(P + \pi)(v - \omega) = n \cdot R \cdot T \quad (1.33)$$

Dans cette expression, π est la pression interne, ω le volume spécifique à pression atmosphérique et à 0 K

Modèle IKV (Spencer et Gilmore modifié) Le Bot [50] et Luyé [61] utilisent le modèle IKV. Le modèle ne dépend que de la pression et de la température.

$$v = \frac{a_1}{a_4 + P} + \frac{a_2 T}{a_3 + P} \quad (1.34)$$

Les constantes a_i ($i = [1...4]$) sont à ajuster suivant le matériau.

Modèle linéaire Luyé *et al* [62] proposent également de modéliser le volume spécifique par une relation linéaire en température et en pression du type :

$$v(P, T) = A_1(P) + A_2(P) \cdot T \quad (1.35)$$

Les valeurs de A_1 et A_2 dépendent du matériau et de la pression.

Ces modèles donnent de très bon résultats et sont parfaitement cohérents avec les mesures effectuées.

Appareils de mesure

A ce jour, il existe deux catégories d'appareils mesurant le volume spécifique des polymères. Ceux dont le piston applique la pression directement sur le polymère, et ceux où le polymère est baigné dans un fluide (mercure) transmetteur de pression. La figure 1.16 présente le volume spécifique d'un polypropylène mesuré avec les deux types d'appareils. On note d'une part que les pentes sont différentes, mais aussi un décalage.

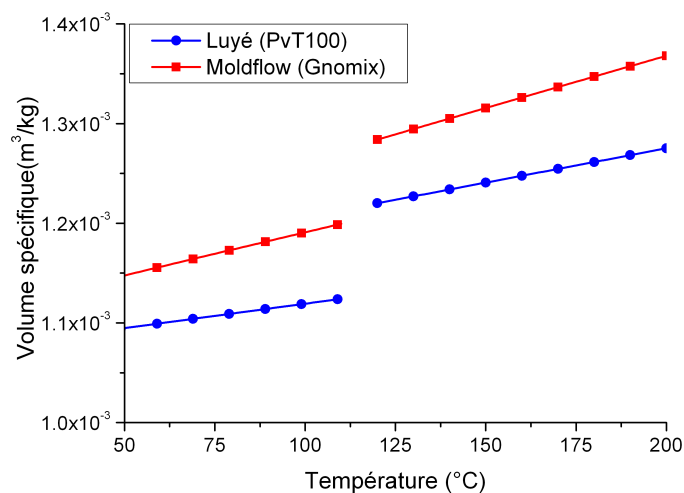


FIGURE 1.16 – Comparaison du volume spécifique mesuré avec un PvT- Piston et un PvT type gnomix

Appareil du type PvT 100 (à piston) La méthode des pistons décrite par Luyé *et al* [62] permet de connaître précisément la géométrie de l'échantillon et permet une meilleure maîtrise de la vitesse de refroidissement.

La partie supérieure du PvT (figure 1.17) est mobile et un capteur de déplacement y est relié. Le chauffage de l'échantillon est assuré radialement par des résistances chauffantes. La cavité est refroidie par une circulation d'air. La vitesse de refroidissement est régulée en ajustant la puissance de chauffage. On peut suspecter la présence d'un gradient de température dans l'échantillon. Le volume de l'échantillon est estimé à partir du déplacement du piston mobile. La contrainte imposée à l'échantillon est hydrostatique si le coefficient de poisson du matériau vaut $\nu = 0.5$. Dans le cas contraire, c'est à dire quand le polymère est solide, la loi de Hooke permet d'exprimer les contraintes dans le

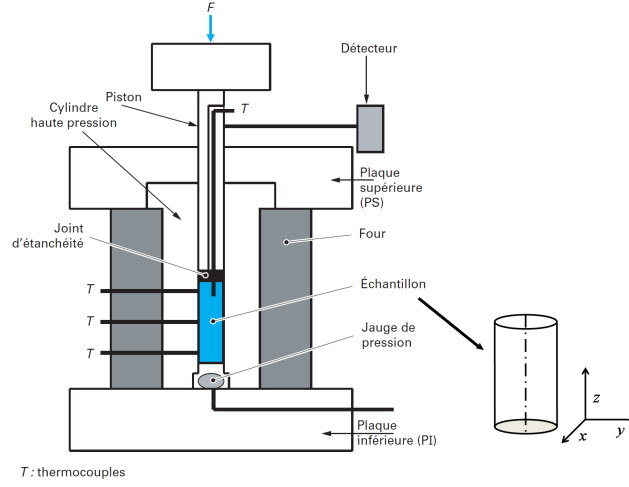


FIGURE 1.17 – Schéma de principe d'un appareil PvT à piston [56]

polymère en négligeant la friction polymère cylindre.

$$\epsilon_x = \frac{1}{E} (\sigma_x - \nu (\sigma_y + \sigma_z)) \quad (1.36)$$

$$\epsilon_y = \frac{1}{E} (\sigma_y - \nu (\sigma_x + \sigma_z)) \quad (1.37)$$

$$\epsilon_z = \frac{1}{E} (\sigma_z - \nu (\sigma_x + \sigma_y)) \quad (1.38)$$

Dans le PvT le déplacement se fait selon l'axe z , ϵ_x et ϵ_y sont nulles et $\sigma_x = \sigma_y$. On obtient $\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z \left(\frac{\nu}{1-\nu} \right)$. La figure 1.18 montre que l'écart entre σ_z et σ_x augmente vite si $\nu \neq 0.5$.

Par ailleurs, le module de compressibilité K est défini par :

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{P_{iso}}{K} \quad (1.39)$$

Où P_{iso} désigne la pression isostatique et est définie par :

$$P_{iso} = \frac{1}{3} tr [\sigma] \quad (1.40)$$

En combinant les deux équations précédentes, on obtient :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\sigma_z \nu + 1}{K (1 - \nu)} \quad (1.41)$$

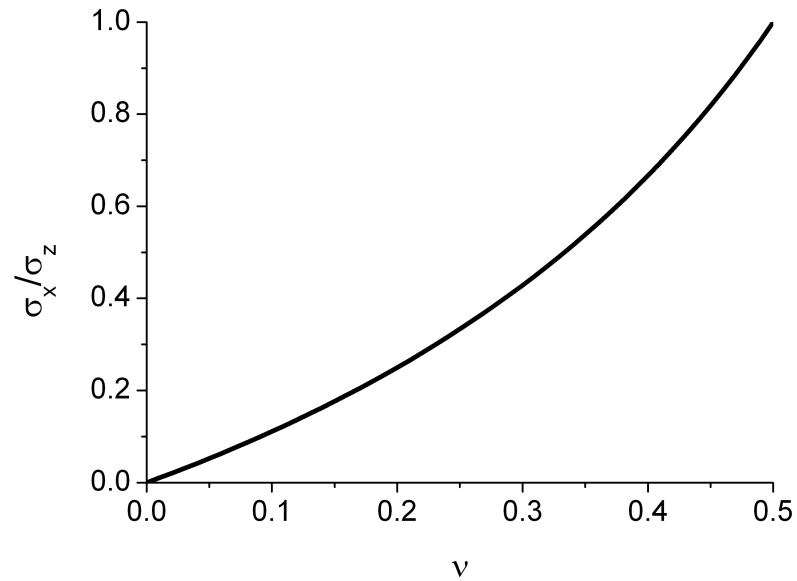


FIGURE 1.18 – Influence du coefficient de Poisson sur un dispositif PvT-piston

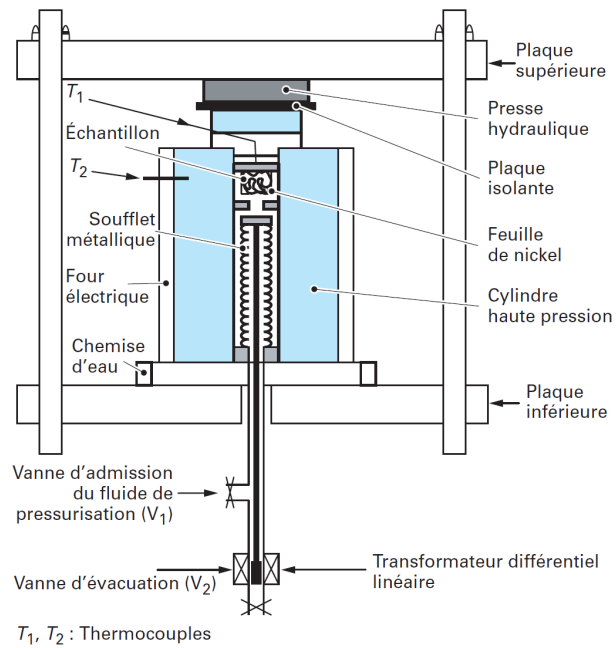


FIGURE 1.19 – Schéma de principe d'un appareil PvT à chambre de mercure [56]

Gnomix Ce type d'appareillage (fig 1.19) permet de maintenir une pression hydrostatique pour un matériau solide. Ici, le matériau est comprimé par l'intermédiaire d'un

fluide de confinement, le plus souvent du mercure. L'échantillon est enfermé dans une capsule souple et ouverte. Ce type d'appareil permet de monter jusqu'à 200 MPa et 400°C, néanmoins les vitesses de chauffage et de refroidissement sont limitées par l'inertie du bain de mercure. Par ailleurs, contrôler le champ de température dans l'échantillon est plus difficile qu'avec les appareils type PvT-Piston.

Précautions pour la mesure

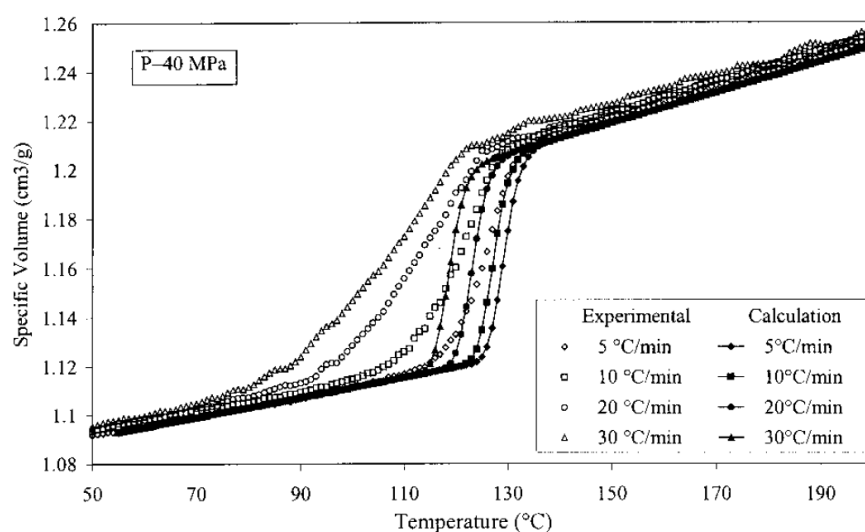


FIGURE 1.20 – Influence de la vitesse de refroidissement sur le volume spécifique [62]

Le volume spécifique est thermo-dépendant et piézo-dépendant. Le volume spécifique est très sensible à la pression, ce que confirme la figure 1.21 issue de l'article de Luyé *et al* [62]. On observe qu'une augmentation de pression fait chuter le volume spécifique. On voit également un changement de pente du volume spécifique quand la pression change. Les auteurs montrent également sur la figure 1.20 que le volume spécifique mesuré dépend de la vitesse de refroidissement car une forte vitesse induit un fort gradient de température et de cristallinité dans l'échantillon. La figure 1.21 confirme l'importance de la prise en compte des gradients de température pour la mesure.

Enfin, la plupart du temps, les mesures de volume spécifique doivent être recalées. En effet, une fois l'évolution du volume spécifique modélisée (Tait, IKV, ou linéaire), on constate que le volume à pression atmosphérique et à température ambiante est différent

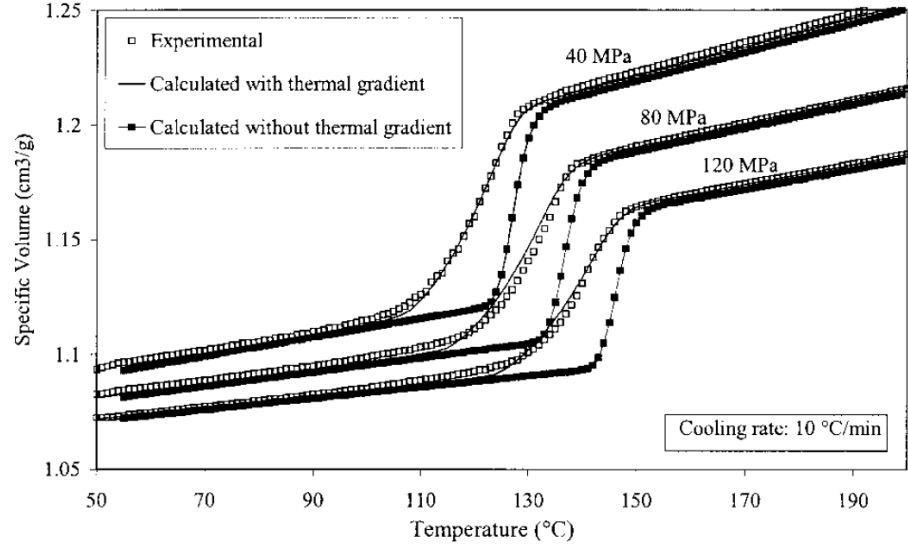


FIGURE 1.21 – Influence du gradient de température et de la pression pour la mesure du volume spécifique [62]

de celui prédit par le modèle. L'écart est constant, et provient d'une incertitude de mesure ; il faut donc recalculer le modèle en tenant compte de ce décalage.

1.2.3 Chaleur spécifique

La chaleur spécifique représente la quantité d'énergie que doit absorber un matériau pour changer de température. On la définit à partir de l'équation thermodynamique suivante :

$$C_p = \left. \frac{dh}{dT} \right|_P \quad (1.42)$$

Où C_p est la chaleur spécifique en $[J/K.kg]$, h l'enthalpie massique en $[J/kg]$ et T en $[K]$ Cette grandeur est mesurée fréquemment à partir d'un calorimètre différentiel à balayage (DSC) où l'échantillon est supposé isotherme. Par ailleurs, elle peut aussi être calculée différemment, Wunderlich [100] cite plusieurs méthodes, dont la dynamique moléculaire.

Evolution de la chaleur spécifique C_p

En combinant le premier principe et la relation de Cauchy-Schwartz, on peut exprimer la fonction dérivée de la chaleur spécifique en fonction du volume spécifique :

$$\left. \frac{dC_p(T, P)}{dP} \right|_P = -T \frac{dV^2(P, T)}{dT^2} \quad (1.43)$$

Compte tenu de l'allure linéaire du diagramme PvT des thermoplastiques, en dehors du changement de phase, la chaleur spécifique est indépendante de la pression. La chaleur spécifique (C_p) dépend de la température, et on la mesure avec un calorimètre à partir de l'équation suivante.

$$\phi_{ech} = m \cdot C_p(T) \frac{dT}{dt} \quad (1.44)$$

$$C_p(T) = \frac{\phi_{ech}}{m \cdot dT/dt} \quad (1.45)$$

$\phi_{ech}[W/g]$ est le flux de chaleur absorbé par l'échantillon. $m[kg]$ est la masse de l'échantillon et $dT/dt[K/s]$ est la vitesse de chauffage-refroidissement. Il est possible d'améliorer la précision de la mesure par le biais d'une expérience complémentaire détaillée par Schick [83] et par Wunderlich [100] avec un saphir.

La chaleur spécifique du polypropylène HV252 est bien connue et vaut :

$$C_{p_{s-c}} = 3.10 \cdot T[^\circ C] + 2124 \quad (1.46)$$

$$C_{p_a} = 10.68 \cdot T[^\circ C] + 1451 \quad (1.47)$$

$C_{p_{s-c}}$ et C_{p_a} représentent respectivement la chaleur spécifique de la phase semi-cristalline et celle de la phase amorphe.

Principe d'un calorimètre différentiel à balayage (DSC)

Il existe deux types de calorimètre à balayage différentiel. D'une part, ceux à compensation de puissance (par exemple Pyris 1 de Perkin Elmer) dont le principe est présenté figure 1.22 et les calorimètres « à flux de chaleur » présentés figure 1.23.

Le calorimètre présenté figure 1.22 possède deux fours, idéalement identiques. L'échantillon est placé dans un four, une capsule de référence dans l'autre. La régulation de l'appareil assure la même température dans chacun des fours lors du chauffage ou du refroidissement, la différence des puissances nécessaires est liée à la capacité calorifique

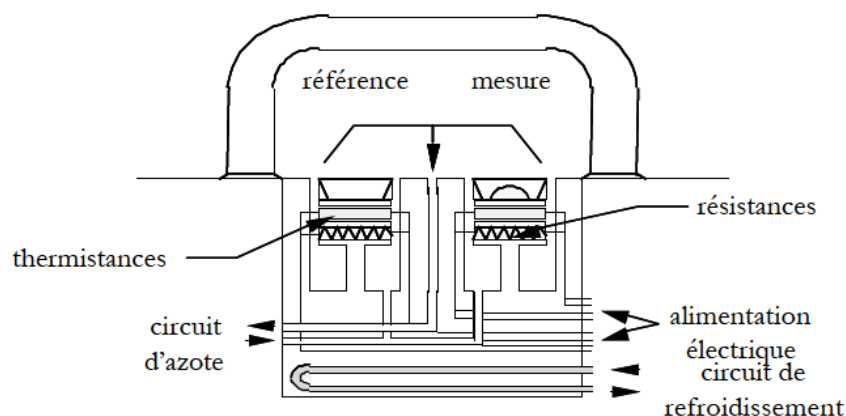


FIGURE 1.22 – Schéma de principe d'une DSC à compensation de puissance

de l'échantillon. Pour plus de précision, le lecteur pourra s'attarder sur l'article de Schick *et al* [83].

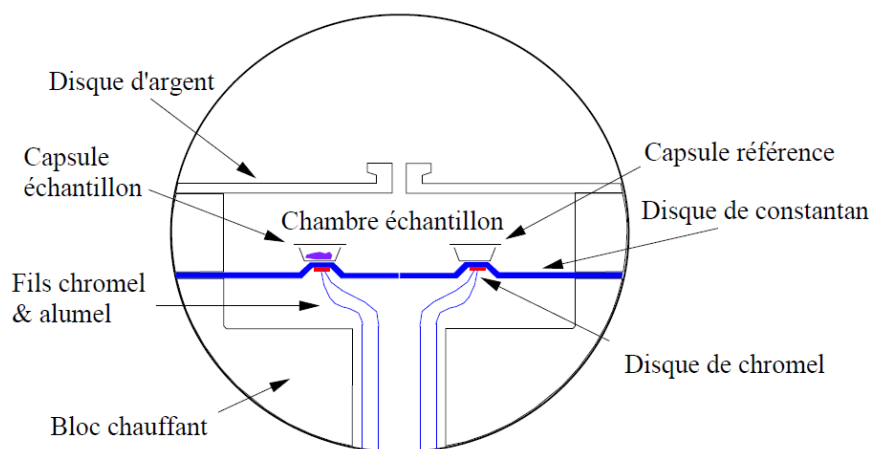


FIGURE 1.23 – Schéma de principe DSC à flux de chaleur (TA 200)

Le calorimètre « à flux de chaleur » ne possède qu'un four. L'idée est de mesurer la différence de température entre l'échantillon et la référence, le flux chauffant l'échantillon étant directement proportionnel à la différence de température.

1.2.4 Conductivité thermique

La conductivité thermique, notée le plus souvent λ (ou k pour les anglo-saxons) est la propriété qui qualifie la capacité d'un matériau à conduire la chaleur, elle s'exprime en $W/m.K$. Elle a été introduite par Fourier et apparait dans l'expression de la densité du flux de chaleur :

$$\phi = -\lambda \cdot \vec{grad}(T) \quad (1.48)$$

Selon Van Krevelen [94], il n'existe pas de théorie pour prédire la conductivité thermique des polymères. Elle reste par ailleurs difficile à mesurer. Hieber *et al* [37] illustrent cette difficulté en concaténant sur la figure 1.24 des conductivités thermiques du polypropylène issus de plusieurs articles. Rides *et al* [80] ont une démarche similaire pour le PMMA.

Nous expliquons cette disparité des résultats par les différences entre les échantillons testés, et par les méthodes de mesures qui diffèrent.

Influence des conditions de mise en oeuvre

Concernant la phase solide, et donc semi-cristalline, nous avons vu dans la partie précédente que les conditions de mise en oeuvre des polymères impactent sur la cristallinité. Nous rappelons également qu'au sein d'un même échantillon solide la morphologie n'est pas homogène (figure 1.10), tant au niveau de la cristallinité locale que de l'orientation des chaînes [69]. Or, Galeski *et al* [76] ont montré que la conductivité thermique de la phase cristalline est différente de la phase amorphe.

Van den Brule [92] relie la conductivité thermique en phase amorphe au cisaillement que subit le matériau par l'équation suivante :

$$\lambda = \lambda_0 \cdot I + C_t \cdot \lambda_0 \cdot \left[\sigma - \frac{1}{3} \cdot tr \sigma I \right] \quad (1.49)$$

Dans l'expression de Van den Brule, λ_0 désigne une conductivité à l'équilibre. I est la matrice identité, C_t est le coefficient de contraintes thermiques et σ représente le tenseur de contraintes. Venerus *et al* [95] mesurent la conductivité thermique d'un polymère en écoulement et notent un écart de diffusivité thermique de 20 %. Ils confirment le lien entre cisaillement et conductivité thermique. Dai *et al* [23] montrent (figure 1.25) que la conductivité thermique d'un échantillon cisailé préalablement est modifiée. Néanmoins,

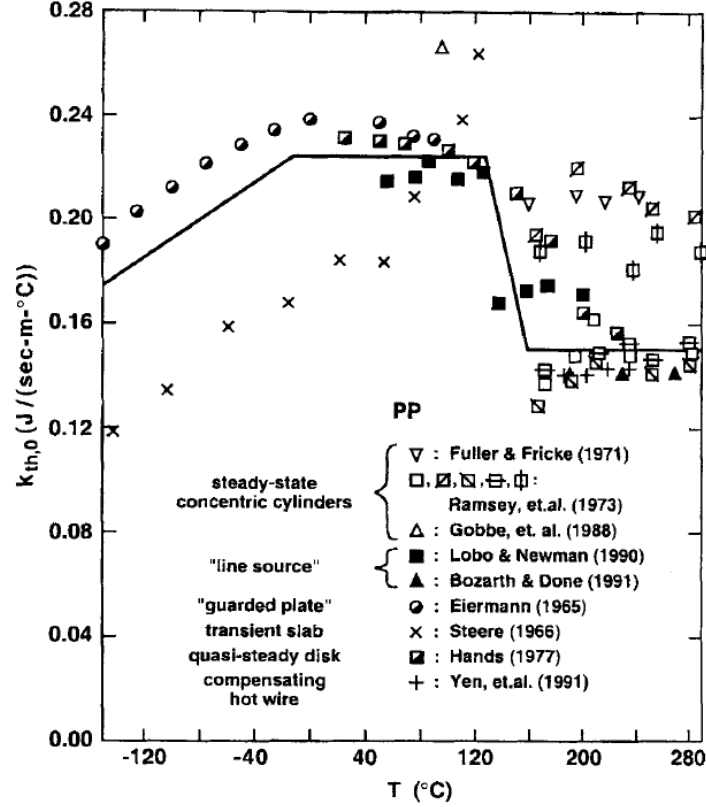


FIGURE 1.24 – Comparaison des mesures de conductivité sur du polypropylène [37]

la conductivité est mesurée après solidification et le cisaillement influence la cristallinité, on peut donc s'interroger ici sur l'origine de la variation de conductivité thermique.

La pression est aussi un paramètre susceptible d'influencer la conductivité thermique. En effet, pour Eiermann [29], le rapport des conductivités entre la phase amorphe et la phase semi-cristalline dépend du rapport des masses volumiques entre ces deux phases :

$$\frac{\lambda_{s-c}}{\lambda_a} = 5.8 \left(\frac{\rho_{s-c}}{\rho_a} \right) \quad (1.50)$$

Dawson *et al* [24], à partir de mesure faites avec une sonde à choc, observent une augmentation de la conductivité avec l'augmentation de la pression (figure 1.26). Cette augmentation n'est pas négligeable, puisqu'en phase solide elle passe de 0.25 W/m.K à 0.31 W/m.K et en amorphe de 0.20 W/m.K à 0.25 W/m.K . La conductivité de la

$k_{//}$: dans le plan
 k_{\perp} : transverse

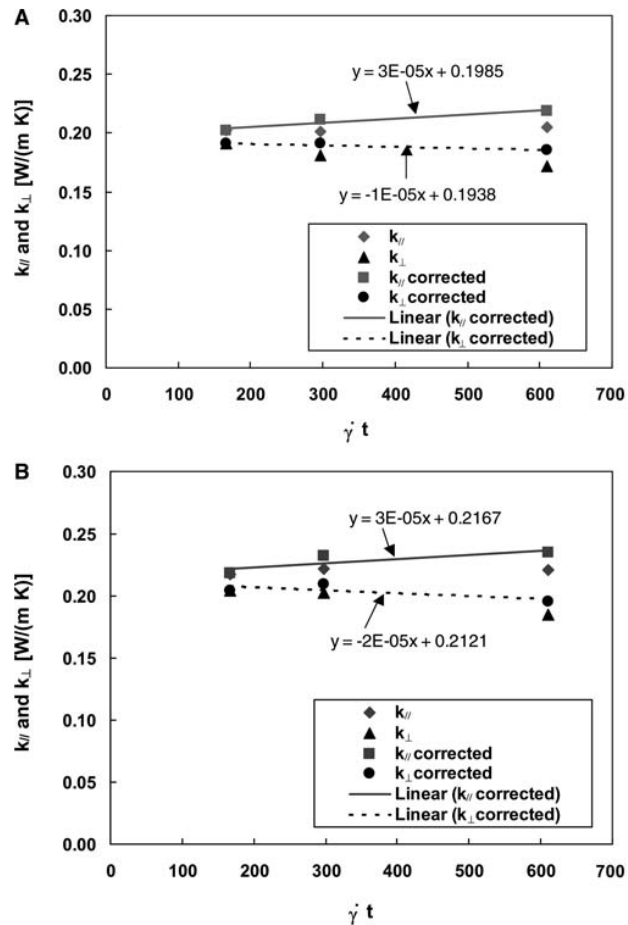


FIGURE 1.25 – Conductivité thermique d'un polypropylène à 47°C (a) et 87°C (b) en fonction du taux de cisaillement appliqué [23]

phase amorphe à 20 MPa trouvée se situe dans la gamme haute des mesures présentées par Hieber (figure 1.24), et celle à 120 MPa se situe même hors échelle. La non prise en compte de l'évolution de la résistance thermique de contact entre la sonde et le polymère pourrait expliquer ces valeurs élevées.

Méthode de caractérisation de la conductivité thermique

Plaque chaude gardée (solide) La plaque chaude gardée (figure 1.27) est une méthode de mesure de la conductivité thermique en régime permanent. On impose un gradient de température dans l'échantillon, et on mesure le flux traversant l'échantillon.

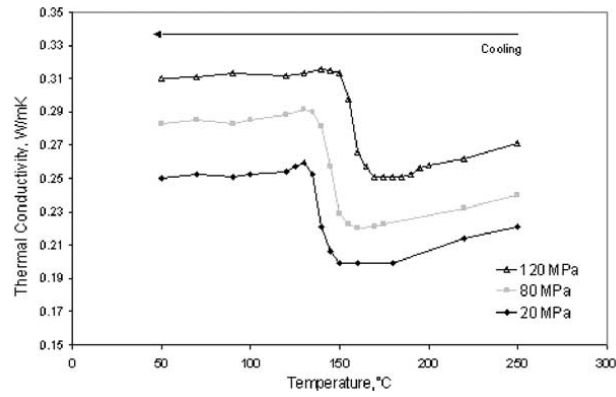


FIGURE 1.26 – Influence de la pression sur la conductivité thermique du polypropylène [24]

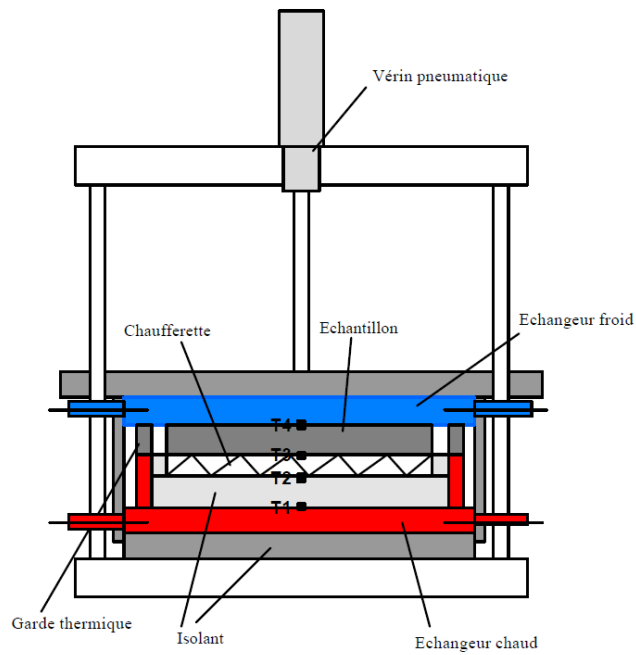


FIGURE 1.27 – Schéma de principe d'une plaque chaude gardée [51]

Nous exprimons directement la conductivité thermique :

$$\lambda = \frac{\phi * e_{ech}}{\Delta T} \quad (1.51)$$

ΔT représente l'écart de température entre les points 3 et 4 (cf figure 1.27), e_{ech} est

l'épaisseur de l'échantillon à la température donnée et ϕ est le flux traversant l'échantillon. Afin de s'assurer que le flux de chaleur est 1-D à travers l'épaisseur, l'échantillon est entouré d'une garde. Une boucle de régulation PID contrôle la chaufferette. Cette méthode de caractérisation est particulièrement précise, cependant l'échantillon doit être en régime permanent. Elle n'autorise cependant de mesurer la conductivité qu'à une température et impose donc une campagne de mesure. D'autre part, elle n'est pas adaptée aux polymères fondus. Pour plus de précisions, le lecteur pourra s'attarder sur l'article de De Ponte *et al* [42]. La mesure par plaque chaude gardée est également normalisée (ISO 8302 :1991, ASTM C 177 et DIN EN 12667) pour les matériaux de construction et les polymères .

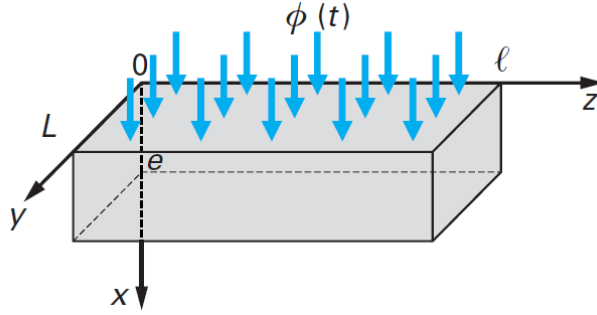


FIGURE 1.28 – Schéma de principe de la méthode flash [35]

Méthode flash La méthode flash [26] est bien adaptée aux échantillons solides et permet d'obtenir la diffusivité d'un matériau $a = \frac{\lambda}{\rho.C_p}$. La mesure se fait en régime transitoire. Le principe est d'envoyer une impulsion de puissance connue sur une face de l'échantillon ; si l'impulsion est assez courte pour être assimilée à une impulsion de Dirac, l'analyse de la température en un seul point est suffisante pour estimer la diffusivité du matériau. Dans le cas idéal (figure 1.28), c'est à dire un flux Φ uniforme sur la face avant de l'échantillon, une impulsion de Dirac, des parois latérales (en $y = L$ et $z = l$) adiabatiques, la réponse en température à la profondeur x de l'échantillon s'exprime :

$$T(x, t) = \frac{Q}{\rho.C_p.L} \cdot \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \cos \left(\frac{n.\pi.x}{e} \right) . \exp \left(\frac{-n^2.\pi^2.a.t}{e^2} \right) \right\} \right] \quad (1.52)$$

Hay *et al* [35] présentent d'autres méthodes plus sophistiquées (méthodes inverses entre autres) permettant de calculer la diffusivité thermique à partir d'une méthode flash.

La méthode du « Hot disk » ou sonde Gustafson La méthode du disque chaud est une méthode transitoire de mesure de la conductivité thermique. L'idée est d'imposer un flux de chaleur uniforme sur la surface du matériau et d'enregistrer l'évolution de la température de la sonde. Connaissant le flux dissipé et la température à la surface, il est possible de calculer la diffusivité thermique du matériau.

Sonde à choc : polymères fondus La méthode de la sonde à choc (figure 1.29) est souvent utilisée pour les polymères fondus du fait de la qualité du contact constante entre le polymère et la sonde. Elle fonctionne suivant un principe proche de la méthode du « Hot disk ». Rides *et al* [80] utilisent cette méthode pour déterminer la conductivité à plusieurs pressions.

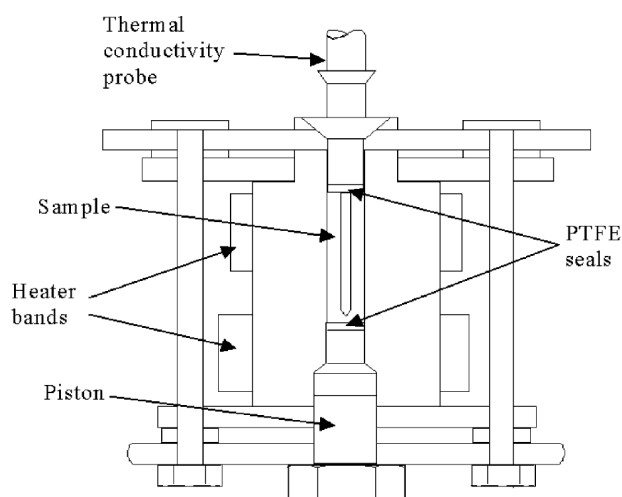


FIGURE 1.29 – Schéma de principe de la sonde à choc (*Dawson et al* [80])

La méthode consiste à dissiper un flux de chaleur dans le polymère par la sonde pendant un certain temps. La température de la sonde est enregistrée et la conductivité est estimée à partir de la température mesurée. Sur la figure 1.30, trois régimes sont visibles. L'évolution de la température dans la première région est dominée par l'inertie de la sonde, dans la troisième l'évolution de la température est dominée par les pertes thermiques. La conductivité est donc estimée pendant la région intermédiaire. Elle est déterminée à partir de la formule :

$$\Delta T = T(t_2) - T(t_1) = Q/(4\pi\lambda) \log(t_2/t_1) + B \quad (1.53)$$

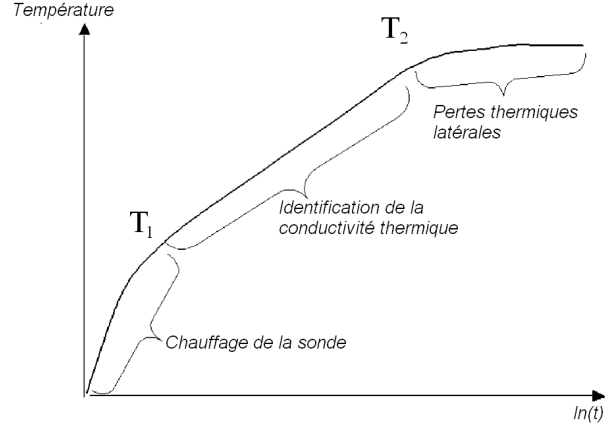


FIGURE 1.30 – Identification de la conductivité avec une sonde à choc

Q est la chaleur apportée à l'échantillon, λ la conductivité et B un facteur correctif tenant compte de l'écart du modèle théorique et de l'appareillage.

DSC modulée Le principe de la DSC modulée est de découpler les effets dus au chauffage de ceux dus à des transformations (changement de phase, pyrolyse). L'échantillon étant isotherme dans le four, on modélise les échanges de chaleur par :

$$\Phi(t) = \frac{dH}{dt} = \rho.Cp.\frac{\partial T}{\partial t} + S \quad (1.54)$$

En MDSC, la vitesse de chauffage (ou de refroidissement) est modulée. La vitesse est de la forme : $\frac{\partial T}{\partial t} = b + a.\cos(\omega.t)$ avec b la vitesse de chauffage (ou de refroidissement) moyenne, ω la période et a l'amplitude.

En dérivant l'expression du flux mesuré par l'appareil par rapport à la vitesse de chauffage, on s'affranchit du terme indépendant de la vitesse de chauffage (refroidissement) pour ne garder que le terme de chaleur sensible :

$$\frac{d\frac{dH}{dT}}{d\frac{dT}{dt}} = \rho.Cp \quad (1.55)$$

Blaine et Marcus proposent d'utiliser la DSC modulée pour mesurer la conductivité thermique. Elle doit être comprise entre $0.1W/m.K$ et $1.5W/m.K$. La démonstration est présentée dans l'article [12]. Lopes *et al*[58] et Weese [97] présentent des résultats proches des valeurs issues de la bibliographie. La conductivité est calculée à partir des équations suivantes :

$$\lambda_0 = \frac{8.L.C^2}{C_p.M.d^2.P} \quad (1.56)$$

$$\lambda_t = \frac{\lambda_0 - 2R + \sqrt{[\lambda_0^2 - 4.R.\lambda_0]}}{2} \quad (1.57)$$

$$R = \sqrt{(\lambda_0.\lambda_t)} - \lambda_t \quad (1.58)$$

Où λ_0 est la conductivité apparente, R un facteur correctif et λ_t est la conductivité thermique réelle. P est la période de la modulation, C représente la capacité thermique apparente. D, L , et M sont respectivement le diamètre, l'épaisseur et la masse de l'échantillon. Cette méthode est toutefois très délicate à utiliser.

Méthode inverse Les méthodes inverses sont couramment utilisées pour estimer la conductivité thermique. Le principe est d'associer un dispositif expérimental à un modèle numérique, et grâce un algorithme d'optimisation de remonter aux paramètres recherchés. Le rôle de l'algorithme d'optimisation est de minimiser une fonctionnelle du type :

$$J(\lambda) = \sum_{k=1}^{nt} \left\{ \sum_{L}^{i=0} [Y^{i_k} - \eta^{i_k}]^2 \right\} \quad (1.59)$$

η représente la variable mesurée (température, épaisseur, flux) et Y représente la variable simulée. La méthode du gradient conjugué est basée sur le calcul des dérivées premières $\vec{\nabla}_{\lambda}(S)$ et est très souvent utilisée pour l'identification de la conductivité thermique. Elle est présentée par Jurkowski *et al* et Le Goff *et al* [39, 53]. Notons aussi l'existence des méthodes génétiques [60]. L'avantage majeur des algorithmes génétiques est de converger vers le minimum global d'une fonction, ils sont néanmoins longs à converger. Pour plus de précisions, Mathey [67] propose un récapitulatif des différentes méthodes d'optimisation.

Plusieurs études, dont Ramsaroop *et al*, Telejko *et al* ou Zone-Ching Lin *et al* [57, 89, 79] détaillent des dispositifs originaux associés à des algorithmes de minimisation permettant de mesurer la conductivité thermique.

1.3 Conclusion

Nous avons introduit dans ce chapitre les notions nécessaires à la compréhension des transferts de chaleur couplés à la cristallisation dans les polymères semi-cristallins. La

première partie a été dédiée à quelques rappels sur les procédés de mise en forme et les polymères. Nous avons ensuite détaillé le phénomène de cristallisation et décrit les paramètres physiques influençant la cristallisation. La dernière partie a permis de rappeler les propriétés thermiques des polymères et les principales méthodes de caractérisation.

A ce jour, on observe que la mesure de la cinétique de cristallisation sous pression et sous forte vitesse de refroidissement n'a pas été réalisée, bien que l'impact de la pression sur la cristallisation soit bien connu. D'autre part, ce chapitre a mis en évidence la difficulté de la mesure de la conductivité thermique des polymère sous pression atmosphérique ou sous plus haute pression. Il est également apparu que le volume spécifique est une propriété complexe à mesurer et qui nécessite de tenir compte des transferts de chaleur.

Chapitre 2

Identification simultanée des propriétés thermophysiques lors de la solidification d'un polymère thermoplastique semi-cristallin

L'objet de ce chapitre est de déterminer les propriétés thermophysiques d'un polymère thermoplastique semi-cristallin en tenant compte de l'évolution du volume spécifique. Nous présenterons les méthodes développées pendant la thèse et nous les comparerons à la bibliographie. Nous utiliserons du polypropylène HV252. C'est un homopolymère commercialisé par Solvay : Eltex PP HV 252 (MFI = 11g/10min pour 2.16 kg à 230 ° C). Son étude et sa caractérisation ont été l'objet de plusieurs articles suscités par des travaux antérieurs [46, 50, 52, 53, 54, 62] et il constitue une référence reconnue.

Dans une première partie, nous présenterons la mesure du volume spécifique. Dans une seconde partie, nous présenterons rapidement le modèle numérique utilisé pour la caractérisation des propriétés. Puis, nous décrirons l'identification par méthode inverse de la conductivité thermique ; ce travail a été fait en collaboration avec A. Agazzi [2] qui a développé la méthode inverse. Enfin, nous présenterons l'identification de la cinétique de cristallisation. La chaleur spécifique est déterminée par DSC, et a été présentée dans le chapitre précédent.

Nous utiliserons l'appareil PvT α pour nos mesures. Le moule PvT α a été initialement développé par Millisher [70] pour le suivi de la polymérisation des résines thermodurcissables. Il a été conçu pour fonctionner en chauffage, ou refroidissement à

faible vitesse. Plusieurs versions ont été réalisées, nous utiliserons le troisième moule qui est très bien décrit par Aduriz [1].

2.1 Mesure du volume spécifique

2.1.1 Description du moule $PvT\alpha$

Un rappel de la théorie et des appareils associés à la mesure du diagramme PvT est présenté dans le chapitre précédent. L'objet de cette section est de décrire la mesure du volume spécifique à partir du $PvT\alpha$ du laboratoire présenté par la figure 2.1.

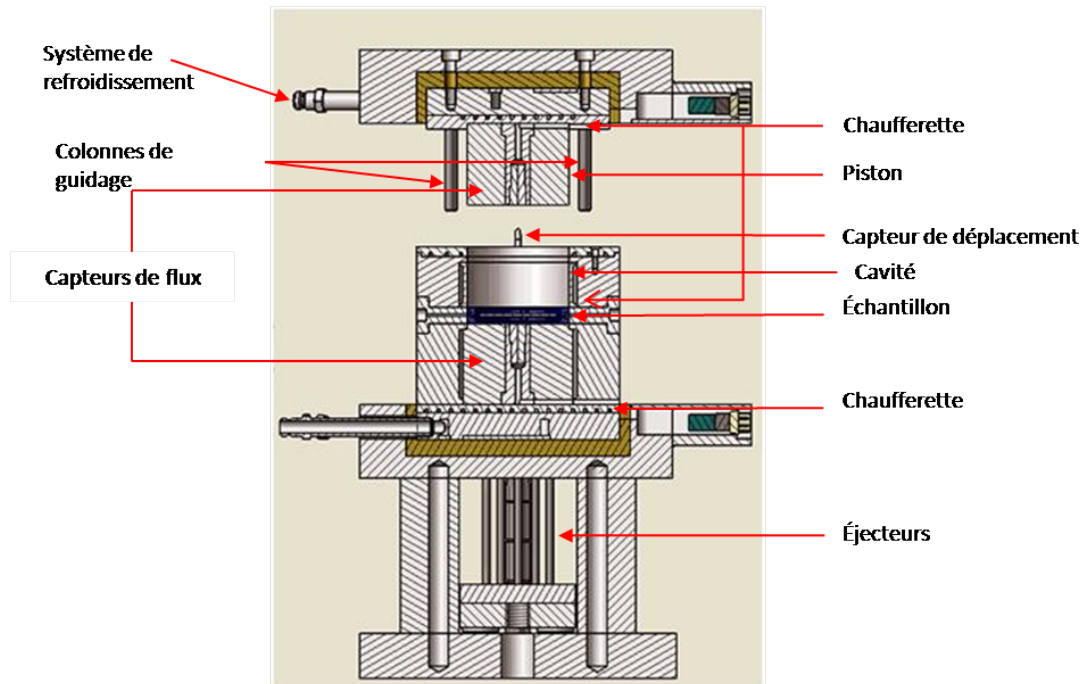


FIGURE 2.1 – Schéma en coupe du $PvT\alpha$

Il est composé d'un piston mobile et d'une cavité cylindrique dans laquelle est placé l'échantillon lui aussi cylindrique. Ce dernier mesure environ 40 mm de diamètre et 6 mm d'épaisseur. Le moule est placé sous une presse qui permet de contrôler la pression appliquée par le piston. Il est conçu pour que les transferts de chaleurs soient 1-D suivant l'épaisseur de l'échantillon. Le chauffage est assuré par trois résistances chauffantes et le refroidissement par une circulation d'air ou d'eau. Un régulateur PID permet de réguler le dispositif en chauffage et en refroidissement. Deux capteurs de flux (représentés figure 2.2) développés par Quillet [78] permettent de mesurer les transferts de chaleur, un dans le piston, l'autre dans le fond. Chacun est composé de trois thermocouples placés à différentes profondeurs (0.25mm, 2.5mm et 6mm). Les données sont traitées à partir d'un algorithme séquentiel proposé par Beck [7]. Il permet de remonter à la densité de

flux de chaleur et à la température de la surface. La variation de volume est mesurée à partir d'un capteur LVDT (précision $1\ \mu\text{m}$).

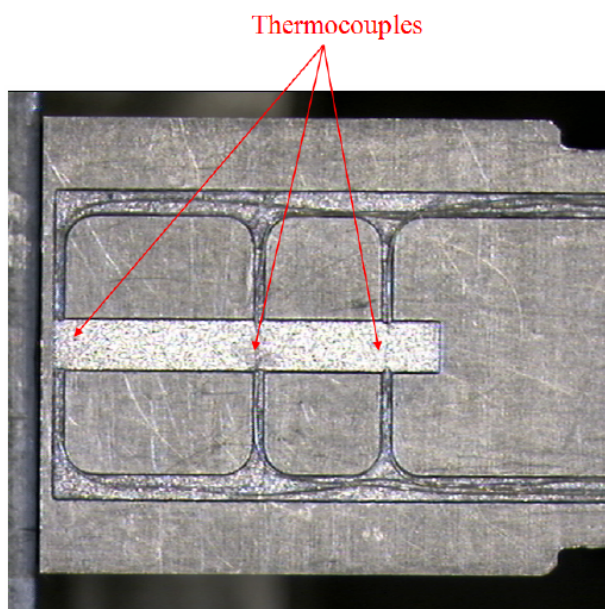


FIGURE 2.2 – Vue en coupe d'un capteur de flux du PvT α [1]

L'échantillon est placé dans une capsule en élastomère (silicone). Cet élastomère est choisi pour son faible module de compressibilité qui permet d'épouser la forme du polymère lors du chauffage-refroidissement, en particulier lors des changements de phase. Il possède également un coefficient de Poisson très proche de 0.5, ce qui permet de maintenir une pression hydrostatique sur l'échantillon.

2.1.2 Protocole expérimental

Le volume spécifique du polypropylène HV252 sous haute pression a été mesuré suivant la méthodologie décrite par Luyé *et al* [62] sur le PvT100. Le PvT α développé au sein du laboratoire permet de mesurer le volume spécifique entre 0,5 MPa et 10 MPa. Afin de réduire au minimum les gradients dans l'épaisseur du polymère, on le refroidit à basse vitesse (3K par minute).

Le tableau 2.1 suivant récapitule le protocole expérimental de la mesure du volume spécifique :

Chauffage à 210°C
Isotherme pendant 20 minutes
Refroidissement à 3°C/min jusqu'à 50°C
Isotherme pendant 10 minutes

TABLE 2.1 – Protocole expérimental pour la mesure du volume spécifique

Le polymère est placé dans une capsule en silicone pour appliquer une pression hydrostatique sur l'échantillon en phase solide, contrairement au PvT 100. Nous avons tracé sur la figure 3.15 le volume de l'ensemble *polymère-capsule* directement mesuré.

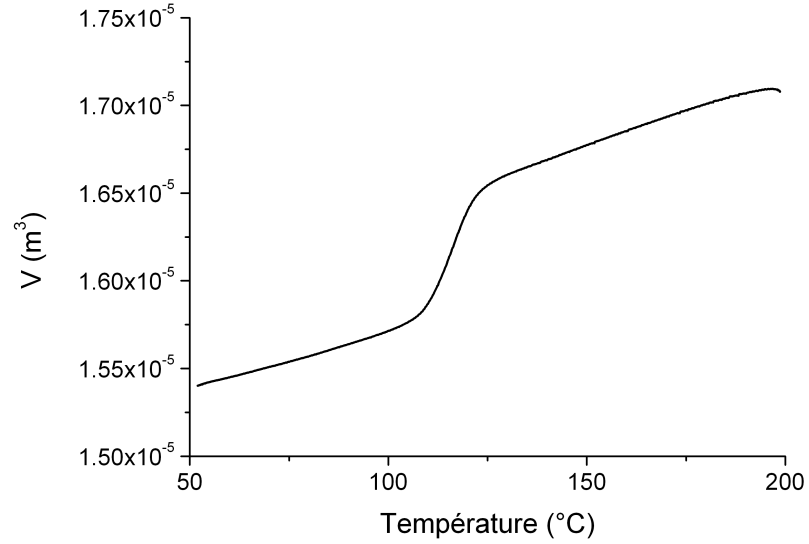


FIGURE 2.3 – Volume de l'ensemble capsule+polymère mesuré sans recalage

Afin de soustraire les dilatations du moule et de la capsule, une ligne de base est réalisée. Nous suivons le même protocole avec cette fois une pastille en aluminium placée dans la capsule. Les propriétés de la pastille sont résumées dans le tableau 2.2. On calcule ensuite le volume spécifique :

$$V_{polymere} = V_{caps+poly} - V_{caps+alu} + V_{alu,theo} \quad (2.1)$$

$$V_{alu,theo}(T) = \frac{m_{alu}}{\rho_{alu}} * [1 + c_{dila} \Delta T] \quad (2.2)$$

Masse polymère 7.14g
Masse aluminium 22.7g
Coefficient de dilatation volumique Aluminium $c_{dila} = 69 * 10^{-6}[K^{-1}]$
Masse volumique aluminium à 20°C $\rho_{alu} = 2700[kg/m^3]$

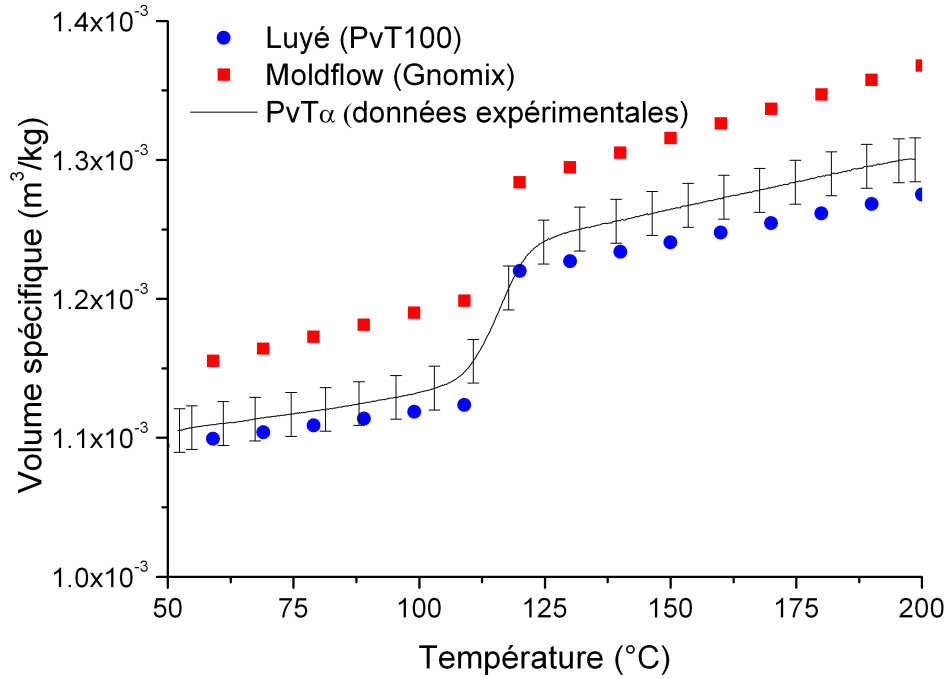
TABLE 2.2 – Propriétés de la pastille d'aluminium du PvT α

2.1.3 Résultats et discussion

La figure 2.4 compare les résultats issus de notre expérience à ceux réalisés par Moldflow et par Luyé [62]. La chute brusque observée entre 115°C et 130°C est provoquée par la cristallisation du polymère. On observe qu'en dehors du changement de phase, la variation de volume est linéaire avec la température :

$$v_{s-c,PvT\alpha} = 1.08 * 10^{-3} + 5.21 * 10^{-7} \quad (2.3)$$

$$v_{a,PvT\alpha} = 1.15 * 10^{-3} + 7.88 * 10^{-7} \quad (2.4)$$


FIGURE 2.4 – Comparaison des mesures PvT α

Le volume spécifique de Moldflow utilise le modèle de Tait, il est ici extrapolé à 5MPa, Luyé *et al* utilisent le modèle linéaire. Les mesures étant faites à très haute

pression (40 MPa, 60 MPa, 80 MPa, et 120 MPa), le volume spécifique de Luyé *et al* est lui aussi extrapolé à 5MPa. La barre d'erreur est calculée en prenant une erreur de 0.05g sur la masse de l'étalon d'aluminium. Nous constatons que la mesure du $PvT\alpha$ est très cohérente avec celle du PvT 100, les pentes sont identiques et les valeurs sont comprises dans la barre d'erreur. En revanche, il y a un léger écart en solide et en fondu, entre le Gnomix et les deux autres PvT : il y a un décalage, et les pentes diffèrent. La mesure Gnomix n'a peut-être pas été recalée, ce qui expliquerait le décalage. En effet, la plupart du temps il existe un décalage constant entre la mesure du volume spécifique à pression atmosphérique et le modèle issu directement des mesures sous pression, dans ce cas le décalage doit être pris en compte dans le modèle. L'appareillage en lui même expliquerait la différence de pente : la température au sein de l'échantillon n'est peut-être pas uniforme car les transferts de chaleur sont plus compliqués à maîtriser dans le cas du Gnomix.

2.2 Description du modèle numérique

Nous souhaitons décrire les transferts de chaleur couplés à la cristallisation dans un polymère thermoplastique semi-cristallin. Le domaine considéré est cylindrique pour représenter le polymère dans le moule PvT α . Comme nous l'avons précisé plus tôt, les transferts de chaleur sont 1D dans l'épaisseur du cylindre (i.e. pas de gradient de température suivant le rayon).

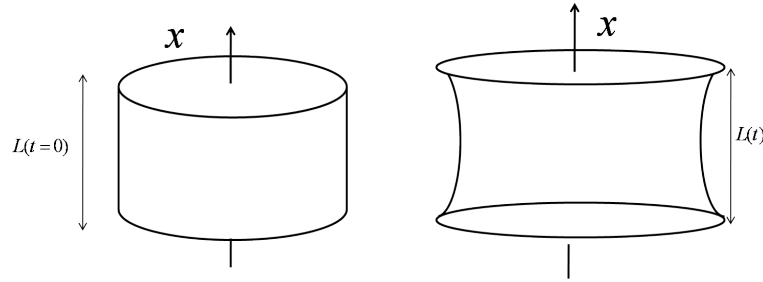


FIGURE 2.5 – Schéma de l'échantillon avant et après fusion et cristallisation

Le polymère est susceptible de se déformer lors de la cristallisation à cause du gradient de température selon l'épaisseur. C'est pourquoi nous souhaitons également modéliser les déformations. Nous tenons compte de la variation de rayon suivant l'épaisseur du polymère ainsi que de la variation d'épaisseur. L'échantillon est de masse constante. Nous modélisons les transferts de chaleur à partir de l'équation de conduction couplée à la cristallisation. Nous utilisons la forme différentielle du modèle de Nakamura pour simuler la cinétique de cristallisation. Les conditions aux limites peuvent être de deuxième espèce (Neumann), $\varphi(t)$ dans le système d'équations suivant, ou de troisième espèce (Robin ou mixte), $\frac{T-T_{inf}}{rtc}$.

$$\{\rho.Cp(T, \alpha)\} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(T, \alpha) \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho(T, \alpha) \Delta H \frac{\partial \alpha}{\partial t}, \forall x \in]0, L[, \forall t \in]0, t_{fin}] \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial \alpha(x, t)}{\partial t} = n.K_{nak}(T)[1 - \alpha(x, t)] \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{1-1/n}, \forall x \in]0, L[, \forall t \in]0, t_{fin}] \quad (2.6)$$

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{T_{inf} - T(x=0, t)}{rtc} + \varphi(x=0, t) \quad (2.7)$$

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=L} = \frac{T_{inf} - T(x=L(t), t)}{rtc} + \varphi(x=L, t) \quad (2.8)$$

$$T(0, x) = T_{ini}(x) \quad (2.9)$$

La conductivité, la chaleur spécifique et le volume spécifique dépendent de la température et de la cristallinité relative. Leur évolution est supposée connue.

2.2.1 Discrétisation du Problème

Nous utilisons la méthode des volumes finis pour discrétiser le problème, nous utilisons un schéma implicite pour le résoudre. Chaque maille est de masse constante et uniforme en température. Pour garder une masse constante, le volume doit être variable. Nous représentons sur la figure 2.6 trois mailles du polymère, dx_i représente l'épaisseur de la maille i , S_i sa surface, r_i sont rayon et dm_i sa masse. $\varphi_{i,i+1}$ représente le flux traversant la frontière entre la maille i et la maille $i + 1$, $\delta x_{i,i+1}$ représente la distance séparant le centre des mailles i et $i + 1$.

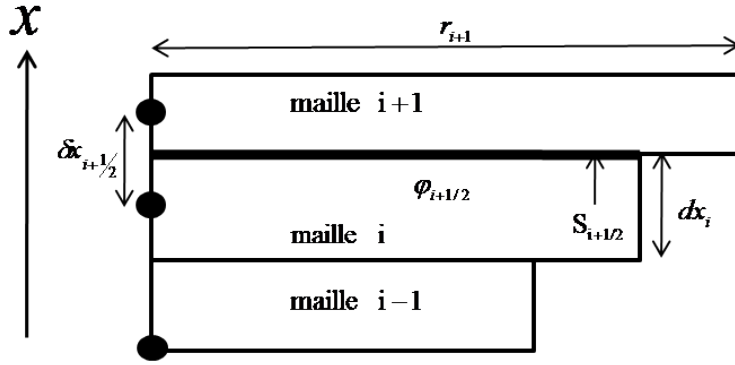


FIGURE 2.6 – méthode de discrétisation

Le domaine comporte $n + 1$ mailles, les nœuds sont centrés sur chaque maille excepté sur les mailles 1 et $n + 1$ qui sont des demi-mailles et dont le nœud est à la frontière.

Le bilan de flux sur une maille isotherme et de masse constante du domaine conduit à :

$$(dm.Cp)_i^{k+1} \cdot \frac{\Delta T_i^{k,k+1}}{\Delta t} = \phi_{i,i-1}^{k+1} + \phi_{i,i+1}^{k+1} + dm_i \cdot \Delta H \cdot \frac{\Delta \alpha_i^{k,k+1}}{\Delta t} \quad (2.10)$$

Dans l'équation 2.10, les indices i représentent le numéro de la maille et les exposants k représentent le pas de temps considéré. En discrétisant la loi de Fourier, le flux qui

traverse une frontière de i vers $i + 1$ à l'instant $k + 1$ s'exprime :

$$\phi_{i,i+1}^{k+1} = \frac{\lambda_{i,i+1}^{k+1}}{\delta x_{i,i+1}^{k+1}} (T_{i+1}^{k+1} - T_i^{k+1}) S_{i,i+1}^{k+1} \quad (2.11)$$

$$\lambda_{i,i+1}^{k+1} = \frac{\lambda_i^{k+1} \cdot dx_i^{k+1} + \lambda_{i+1}^{k+1} \cdot dx_{i+1}^{k+1}}{dx_i^{k+1} + dx_{i+1}^{k+1}} \quad (2.12)$$

$$S_{i,i+1}^{k+1} = \min(S_i^{k+1}, S_{i+1}^{k+1}) \quad (2.13)$$

$$\delta x_{i,i+1}^{k+1} = \frac{dx_i^{k+1} + dx_{i+1}^{k+1}}{2} \quad (2.14)$$

$\lambda_{i,i+1}^{k+1}$ correspond à la conductivité moyenne entre deux mailles voisines à l'instant $k + 1$. $S_{i,i+1}^{k+1}$ est la surface de passage du flux entre deux mailles voisines. Pour que l'approximation soit correcte, il faut que $S_i^{k+1} \approx S_{i+1}^{k+1}$. Et $\delta x_{i,i+1}^{k+1}$ représente la distance entre deux noeuds voisins. Sur chaque maille, dans le cas implicite on obtient l'expression

suivante.

$$(dm.Cp)_i^{k+1} \cdot \frac{T_i^{k+1} - T_i^k}{\Delta t} = \frac{\lambda_{i,i-1}^{k+1} \cdot S_{i,i-1}^{k+1}}{\delta x_{i,i-1}^{k+1}} (T_{i-1}^{k+1} - T_i^{k+1}) + \frac{\lambda_{i,i+1}^{k+1} \cdot S_{i,i+1}^{k+1}}{\delta x_{i,i+1}^{k+1}} (T_{i+1}^{k+1} - T_i^{k+1}) + dm_i \cdot \Delta H \cdot \frac{\Delta \alpha_i^{k,k+1}}{\Delta t} \quad (2.15)$$

En passant à gauche les termes en k et à droite ceux en $k + 1$, on obtient :

$$T_i^k = \frac{\Delta t}{(dm.Cp)_i^{k+1}} \left(-\frac{\lambda_{i,i-1}^{k+1} \cdot S_{i,i-1}^{k+1}}{\delta x_{i,i-1}^{k+1}} T_{i-1}^{k+1} + \left[1 + \frac{\lambda_{i,i+1}^{k+1} \cdot S_{i,i+1}^{k+1}}{\delta x_{i,i+1}^{k+1}} + \frac{\lambda_{i,i-1}^{k+1} \cdot S_{i,i-1}^{k+1}}{\delta x_{i,i-1}^{k+1}} \right] T_i^{k+1} - \frac{\lambda_{i,i+1}^{k+1} \cdot S_{i,i+1}^{k+1}}{\delta x_{i,i+1}^{k+1}} T_{i+1}^{k+1} - dm_i \cdot \Delta H \cdot \frac{\Delta \alpha_i^{k,k+1}}{\Delta t} \right) \quad (2.16)$$

Le même bilan de flux sur une maille à la frontière diffère légèrement. On considère le cas avec une condition de flux imposée cumulée à une condition mixte afin de prendre une condition mixte ou de première espèce aux frontières de l'échantillon :

$$(dm.Cp)_1^{k+1} \cdot \frac{\Delta T_1^{k,k+1}}{\Delta t} = \phi_{1,ext_1}^{k+1} + \phi_{1,2}^{k+1} + dm_1 \cdot \Delta H \cdot \frac{\Delta \alpha_1^{k,k+1}}{\Delta t} \quad (2.17)$$

$$(dm.Cp)_{n+1}^{k+1} \cdot \frac{\Delta T_{n+1}^{k,k+1}}{\Delta t} = \phi_{n,n+1}^{k+1} + \phi_{n+1,ext_2}^{k+1} + dm_{n+1} \cdot \Delta H \cdot \frac{\Delta \alpha_{n+1}^{k,k+1}}{\Delta t} \quad (2.18)$$

$$\phi_{1,ext_1}^{k+1} = \{h_{ext_1} \cdot [T_{ext_1}^{k+1} - T_1^{k+1}] + \varphi_1^{k+1}\} S_1^{k+1} \quad (2.19)$$

$$\phi_{n+1,ext_2}^{k+1} = \{h_{ext_2} \cdot [T_{ext_2}^{k+1} - T_{n+1}^{k+1}] + \varphi_{n+1}^{k+1}\} S_{n+1}^{k+1} \quad (2.20)$$

Ce qui conduit à l'équation suivante sur la première maille :

$$\begin{aligned} T_1^k = T_1^{k+1} & \left(1 + \frac{S_1 \cdot \Delta t}{dm_1 \cdot Cp_1 \cdot rtc} + \frac{\Delta t \lambda_{1,2} \cdot S_{1,2}}{dm_1 \cdot Cp_1 \cdot \delta x_{1,2}} \right) - T_2^{k+1} \left(\frac{\Delta t \lambda_{1,2} \cdot S_{1,2}}{dm_1 \cdot Cp_1 \cdot \delta x_{1,2}} \right) \\ & - T_{inf} \left(\frac{S_1 \cdot \Delta t}{dm_1 \cdot Cp_1 \cdot rtc} \right) - \frac{S_1 \cdot \varphi_{surf,1} \Delta t}{dm_1 \cdot Cp_1} - \frac{\Delta t \Delta H}{Cp_1} \frac{\Delta \alpha_1^{k,k+1}}{\Delta t} \end{aligned} \quad (2.21)$$

Sur la maille $n + 1$, on obtient :

$$\begin{aligned} T_{n+1}^k = T_{n+1}^{k+1} & \left(1 + \frac{S_{n+1} \cdot \Delta t}{dm_{n+1} \cdot Cp_{n+1} \cdot rtc} + \frac{\Delta t \lambda_{n,n+1} \cdot S_{n,n+1}}{dm_{n+1} \cdot Cp_{n+1} \cdot \delta x_{n,n+1}} \right) - T_n^{k+1} \left(\frac{\Delta t \lambda_{n,n+1} \cdot S_{n,n+1}}{dm_{n+1} \cdot Cp_{n+1} \cdot \delta x_{n,n+1}} \right) \\ & - T_{inf,2} \left(\frac{S_{n+1} \cdot \Delta t}{dm_{n+1} \cdot Cp_{n+1} \cdot rtc} \right) - \frac{S_{n+1} \cdot \varphi_{surf,n+1} \Delta t}{dm_{n+1} \cdot Cp_{n+1}} - \frac{\Delta t \Delta H}{Cp_{n+1}} \frac{\delta \alpha_1^{k,k+1}}{\delta t} \end{aligned} \quad (2.22)$$

On obtient de cette manière une expression matricielle du type :

$$|T|^k = |A|^{k+1} * |T|^{k+1} - |B|^{k+1} \quad (2.23)$$

Où A est une matrice tridiagonale qui contient les termes de conduction et B est un vecteur qui contient les conditions limites sur les premier et dernier termes et qui contient également le terme source lié à la cristallisation. La température à l'instant $k + 1$ s'exprime finalement :

$$|T|^{k+1} = \left(|A|^{k+1} \right)^{-1} * \left(|T|^k + |B|^{k+1} \right) \quad (2.24)$$

2.2.2 Variation de Volume

On modélise l'évolution du volume (ici d'un cylindre) en fonction de la température et du taux de transformation (i.e. $\rho(T, \alpha)$). Nous rappelons que chaque maille est uniforme en température et que le gradient de température est suivant l'axe x .

En différenciant le volume V_i d'une maille, on obtient l'expression suivante (cylindre de rayon r et d'épaisseur dx) :

$$\frac{\Delta V_i}{V_i} = \frac{\Delta dx_i}{dx_i} + \frac{\Delta S_i}{S_i} = \frac{\Delta dx_i}{dx_i} + 2 * \frac{\Delta r_i}{r_i} \quad (2.25)$$

Après discrétisation de la variation de volume par rapport au temps, celle-ci s'exprime en fonction de la masse volumique

$$\frac{\Delta V_i^{k+1,k}}{V_i^k} = \frac{V_i^{k+1} - V_i^k}{V_i^k} = \frac{\frac{dm_i}{\rho_i^{k+1}} - \frac{dm_i}{\rho_i^k}}{\frac{dm_i}{\rho_i^k}} = \frac{\rho_i^k}{\rho_i^{k+1}} - 1 \quad (2.26)$$

Dans le cas général, on a $c_{ani} \frac{\Delta V_i}{V_i} = \frac{\Delta dx_i}{dx_i}$. Le terme c_{ani} correspond à la proportion du retrait dans le sens transverse. Dans le cas du retrait isotrope, c_{ani} vaut $\frac{1}{3}$. En considérant une géométrie cylindrique, la combinaison des équations précédentes conduit à :

$$r_i^{k+1} = r_i^k \left[1 + \frac{1}{2} (1 - c_{ani}) \left(\frac{\rho_i^k}{\rho_i^{k+1}} - 1 \right) \right] \quad (2.27)$$

Le terme $\frac{1}{2} (1 - c_{ani})$ vaut donc $\frac{1}{3}$ dans le cas isotrope :

$$r_i^{k+1} = r_i^k \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\rho_i^k}{\rho_i^{k+1}} - 1 \right) \right] \quad (2.28)$$

Et connaissant r_i^{k+1} et connaissant la masse de chaque maille, on en déduit l'épaisseur de la maille :

$$dx_i^{k+1} = \frac{dm}{\rho_i^{k+1} \cdot S_i^{k+1}} \quad (2.29)$$

2.2.3 Convergence et algorithme

La thermo-dépendance des caractéristiques physiques et le couplage avec la cristallisation impose d'itérer à chaque pas de temps pour converger. Le système est fermé

et conservatif en masse. Pour converger, nous utilisons deux critères, le premier est homogène à une énergie et le second à un avancement de cristallisation.

$$\langle U_{it}^{k+1} - U_{it-1}^{k+1} \rangle \leq \epsilon_1 \quad (2.30)$$

$$\langle \alpha_{it}^{k+1} - \alpha_{it-1}^{k+1} \rangle \leq \epsilon_2 \quad (2.31)$$

Le critère homogène à une énergie s'exprime par l'expression suivante. Il permet de tenir compte à la fois de la convergence en température et de la masse des mailles.

$$U = \sum_{i=1}^{nx} dm_i . Cp (T_i^{k+1}) . T_i^{k+1} \quad (2.32)$$

Nous vérifions enfin le bilan énergétique total en comparant l'énergie échangée aux frontières à chaque instant et la variation d'enthalpie du polymère.

$$\Sigma_{i=1}^{n+1} \left(\int_0^{t_f} dm_i . Cp_i * \partial T_i \right) = \int_0^{t_f} (\varphi_1(t) + \varphi_2(t)) dt \quad (2.33)$$

Où φ_1 et φ_2 représentent la densité de flux traversant les frontières du domaine.

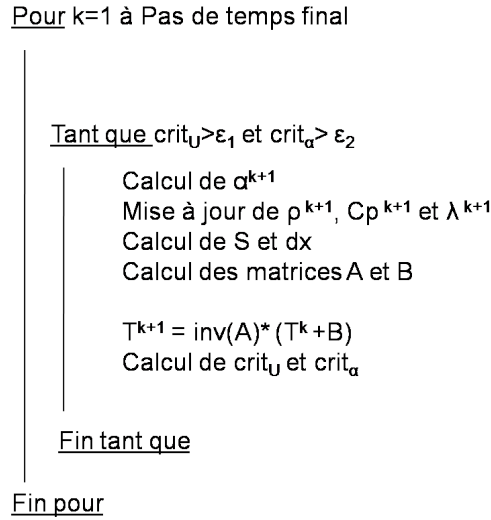


FIGURE 2.7 – Algorithme de résolution

L'algorithme de résolution est présenté sur la figure 2.7. Nous utilisons un schéma de résolution implicite. La température dans toutes les mailles est calculée à partir de la résolution du système 2.34. $[T]^{k+1}$ représente le vecteur température à l'instant

$k + 1$, A est la matrice tridiagonale de calcul qui permet de modéliser les transferts dans l'échantillon et B est un vecteur qui contient à la fois les conditions aux limites et la source de chaleur liée à la cristallisation. A et B sont calculées à partir des propriétés du polymère à l'instant $k + 1$. La matrice A et le vecteur B sont décrits en annexe.

$$[T]^{k+1} = A^{-1} \cdot ([T^k] + B) \quad (2.34)$$

2.2.4 Validation du modèle numérique

On compare la température calculée à la demi épaisseur du polymère à partir d'un code éléments finis (Comsol) et celle obtenue à partir du modèle volumes finis détaillé précédemment. Le tableau 2.3 récapitule les caractéristiques du maillage. L'échantillon fait 5 mm d'épaisseur.

	Eléments finis	Volumes finis
Pas de temps [s]	0.01	0.05
Epaisseur des mailles [m]	$0.5 \cdot 10^{-4}$	$0.5 \cdot 10^{-4}$

TABLE 2.3 – Pas de temps et taille des mailles

	Semi-cristallin	Amorphe
$\rho[kg.m^{-3}]$	900	900
$Cp[J.kg^{-1}.K^{-1}]$	$(9.45 * T + 1784)$	$3.89 * T + 2570$
$\lambda[W.m^{-1}.K^{-1}]$	0.25	0.17

TABLE 2.4 – Cas test : Propriétés thermo-dépendantes

Nous comparons sur la figure 2.8 le modèle volumes finis au code éléments finis pour la cristallisation anisotherme. Les valeurs de conductivité et de chaleur spécifique sont données dans le tableau 2.4. La forme différentielle de Patel [74] est remplacée par un développement limité au 3^{eme} ordre dans le modèle éléments finis pour pallier les problèmes de convergence :

$$\frac{d\alpha}{dt} = n \cdot K_{nak}(T) \cdot (1 - \alpha(t)) \left[\alpha + \frac{\alpha^2}{2} + \frac{\alpha^3}{3} \right] \quad (2.35)$$

L'expression de K_{nak} prise est celle du HV252. La valeur des coefficients de l'expression est rappelée dans le tableau 1.2. Dans cette comparaison, la masse volumique est considérée constante car le modèle éléments finis ne tient pas compte de la dilatation du polymère.

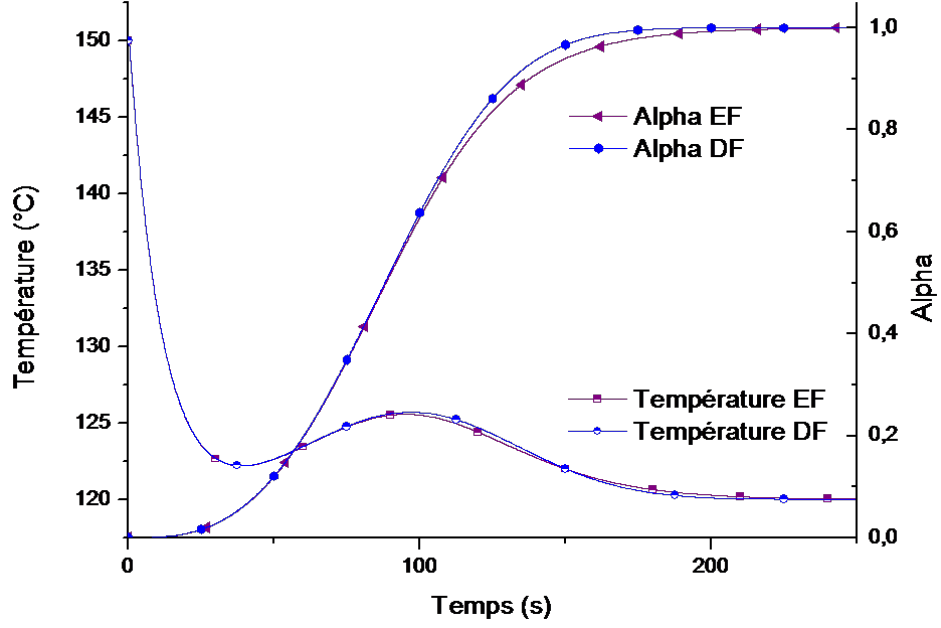


FIGURE 2.8 – Comparaison cristallisation anisotherme des modèles volume finis et éléments finis

Par ailleurs, l'écart ($\Delta T < 0.25^\circ C$ et $\Delta \alpha < 0.20$) sur la figure 2.8 entre la simulation éléments finis et le modèle volumes finis provient probablement du développement limité, ce développement limité a été utilisé pour résoudre le problème de convergence du solveur éléments finis. On peut néanmoins considérer que le modèle est validé. Cependant, pour éviter l'utilisation du développement limité, l'équation de Nakamura aurait dû être écrite sous la forme suivante :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = n \cdot K_{nak}(T) |[1 - \alpha(t)]| \cdot [-\ln |(1 - \alpha)|], \forall t \in [0, t_{fin}] \quad (2.36)$$

2.3 Mesure de la conductivité thermique

Nous avons vu plus tôt que la mesure de la conductivité n'est pas simple. Nous proposons ici d'identifier par méthode inverse la conductivité thermique du polypropylène HV252. Le principe de la méthode est de minimiser à partir d'un algorithme d'optimisation l'écart quadratique entre le modèle numérique et la mesure. Nous utiliserons le modèle direct décrit précédemment pour simuler les transferts de chaleur au sein du polymère.

Dans un premier temps, nous identifierons la conductivité à partir de la température au centre de l'échantillon. La fonctionnelle à minimiser dans ce cas s'exprime $J(\lambda) = \int_0^{t_{final}} \|T_{num} - T_{exp}\|^2 dt$. Dans un second temps, nous utiliserons la mesure d'épaisseur pour identifier la conductivité, la fonctionnelle sera cette fois : $J(\lambda) = \int_0^{t_{final}} \|E_{num} - E_{exp}\|^2 dt$.

2.3.1 Présentation de la méthode inverse

Rappels sur l'étude de sensibilité

Pour identifier la conductivité, nous définissons un vecteur conductivité $\lambda = [\lambda_1 \cdots \lambda_n]$. La conductivité est interpolée linéairement entre ces points pour obtenir la conductivité à une température donnée. L'interpolation linéaire utilise des *fonctions chapeaux* qui sont représentées sur la figure 2.9. Une fonction chapeau σ est nulle partout sauf sur un domaine où $0 < \sigma < 1$. L'expression de $\lambda(T)$ est :

$$\lambda(T) = \sum_{i=1}^n [\sigma_i(T) \cdot \lambda_i] \quad (2.37)$$

Avant d'identifier un paramètre, il est nécessaire d'effectuer une analyse de sensibilité pour réaliser la meilleure estimation possible. La sensibilité X_{λ_i} de la variable Y par rapport au paramètre λ est définie par :

$$X_{\lambda_i} = \lim_{\delta\lambda \rightarrow 0} \left[\frac{Y(\lambda_i + \delta\lambda) - Y(\lambda_i)}{\delta\lambda} \right] \quad (2.38)$$

A partir des calculs de sensibilité, l'erreur re liée à l'identification par méthode inverse et la matrice de corrélation C entre les différents paramètres identifiés peuvent être estimées. L'erreur se calcule à partir de l'équation suivante :

$$re(\lambda) = \frac{\epsilon}{\lambda} \cdot \sqrt{diag \left[(X_S^t \cdot X_S)^{-1} \right]} \quad (2.39)$$

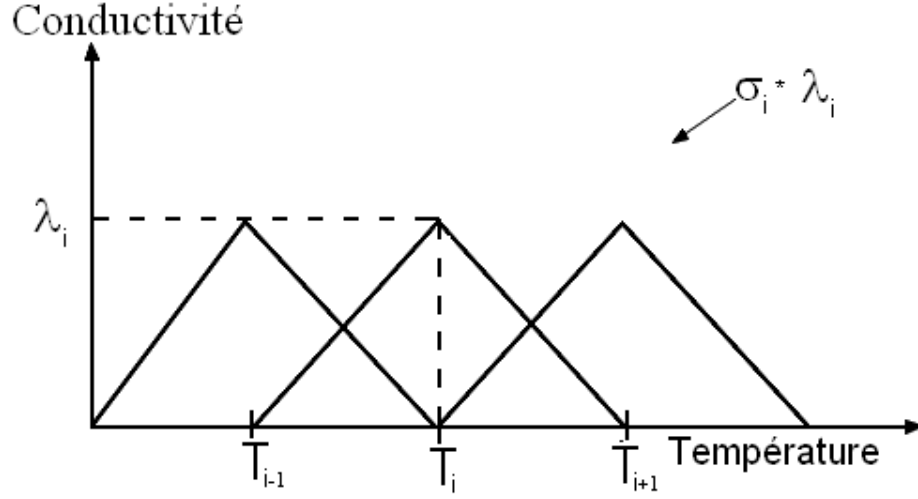


FIGURE 2.9 – Représentation des fonctions chapeaux

Où re désigne le vecteur erreur et où ϵ est le bruit de mesure. Il est par ailleurs possible de calculer la matrice de corrélation. Elle représente le « lien » entre deux paramètres à identifier. Une valeur proche de 1 signifie que les paramètres sont totalement corrélés, et donc qu'une erreur sur un paramètre entraîne une erreur sur l'autre. A l'inverse, une valeur proche de 0 indique que les paramètres sont indépendants. Nous calculons cette matrice à partir de l'expression suivante :

$$C(\lambda_i, \lambda_j) = \frac{cov(\lambda_i, \lambda_j)}{\sqrt{var(\lambda_i) var(\lambda_j)}} \quad (2.40)$$

La matrice de covariance est calculée à partir de l'expression ci-dessous. ϵ représente l'erreur de mesure, $\epsilon = 0.05^\circ C$ pour nos mesures de température (thermocouple type K) et $\epsilon = 1\mu m$ pour les capteurs de déplacement LVDT.

$$cov(\lambda) = \begin{pmatrix} var(\lambda_1) & cov(\lambda_1, \lambda_2) & \cdots & cov(\lambda_1, \lambda_m) \\ cov(\lambda_1, \lambda_2) & var(\lambda_2) & \cdots & cov(\lambda_2, \lambda_m) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ cov(\lambda_1, \lambda_m) & cov(\lambda_2, \lambda_m) & \cdots & var(\lambda_m) \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

La matrice de covariance s'exprime également par :

$$cov(\lambda) = \epsilon^2 (X_S^{*t} X_S^*)^{-1} \quad (2.42)$$

$X^*(\lambda)$ est la sensibilité réduite. Elle permet de comparer les sensibilités de plusieurs paramètres dont les ordres de grandeurs sont différents.

$$X^*(\lambda) = \lambda.X(\lambda) \quad (2.43)$$

Présentation de l'algorithme

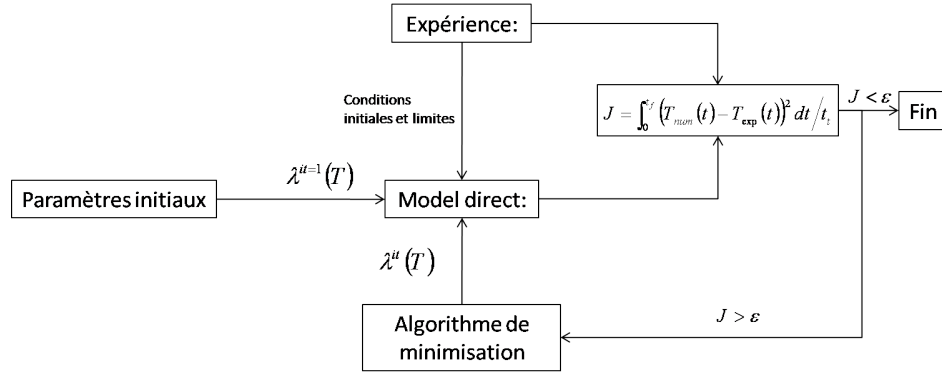


FIGURE 2.10 – Structure d'un problème inverse

La méthode du gradient conjugué consiste à prendre comme direction de descente le gradient de la fonctionnelle à l'itération actuelle conjugué à celui de l'itération précédente. A chaque itération, on calcule un nouveau vecteur λ .

$$\lambda^{it} = \lambda^{it-1} + p^{it}.w^{it} \quad (2.44)$$

$$w^{it} = -\nabla_{\lambda}(J^{it}) + \frac{\|\nabla_{\lambda}(J^{it})\|^2}{\|\nabla_{\lambda}(J^{it-1})\|^2} \cdot \nabla_{\lambda}(J^{it-1}) \quad (2.45)$$

$$\nabla_{\lambda}(J^{it}) = \left[\frac{dJ(\lambda_1)}{d\lambda_1} \dots \frac{dJ(\lambda_i)}{d\lambda_i} \dots \frac{dJ(\lambda_n)}{d\lambda_n} \right]^t \quad (2.46)$$

Dans le système d'équations précédent, p^{it} représente la profondeur de descente. Dans notre étude, nous la choisissons telle que le critère soit minimum, c'est à dire que nous utilisons une boucle d'optimisation pour calculer p^{it} optimal. Nous utilisons la fonction *fminbnd* [32, 17] de la bibliothèque *matlab* pour minimiser $J(\lambda)$, ce qui revient à minimiser $J(p)$ à chaque itération.

2.3.2 Etude numérique

Avant de résoudre un cas pratique, la méthode et l'algorithme de minimisation sont testés. C'est pourquoi, d'une part des conditions aux limites factices mais réalistes sont générées, d'autre part la conductivité dont l'allure est fictive et décrite tableau 2.5 est identifiée hors transformation. On « chauffe » un échantillon de 6mm d'épaisseur à vitesse constante de $10^{\circ}C/min$. A partir du modèle numérique volumes finis, la variation de volume virtuel et le champ de température sont calculés. Le tableau 2.5 récapitule les propriétés thermo-physiques du matériau dans « l'expérience numérique ». La figure 2.11, quant à elle, résume les conditions limites de l'expérience numérique.

Paramètres	Valeurs
Masse Volumique [kg/m^3]	$1000 - 0.5 * T[^{\circ}C]$
Chaleur spécifique [$J/K.kg$]	$2000 + 5 * T[^{\circ}C]$
Conductivité thermique cloche [$W/m.K$]	$0.1 * \{1 + \exp[-\frac{T-100}{2*40^2}]\}$
Température initiale [$^{\circ}C$]	10
Epaisseur initiale [mm]	6
Résistance de contact 1 : rtc_1 [$K.m^2/W$]	10^{-4}
Résistance de contact 2 : rtc_2 [$K.m^2/W$]	10^{-4}

TABLE 2.5 – Paramètres de l'expérience numérique

Il est question ici d'identifier la conductivité thermique d'un polymère hors transformation, c'est pourquoi il n'y a pas de cinétique de cristallisation dans notre expérience numérique. Le système d'équations à résoudre est le suivant :

$$\{\rho.Cp(T)\} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(T) \frac{\partial T}{\partial x} \right), \forall x \in [0, L], \forall x \in]0, L[, \forall t \in]0, t_{fin}] \quad (2.47)$$

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{T_{inf} - T(x=0, t)}{rtc} \quad (2.48)$$

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=L} = \frac{T_{inf} - T(x=L(t), t)}{rtc} \quad (2.49)$$

$$T(0, x) = T_{ini}(x) \quad (2.50)$$

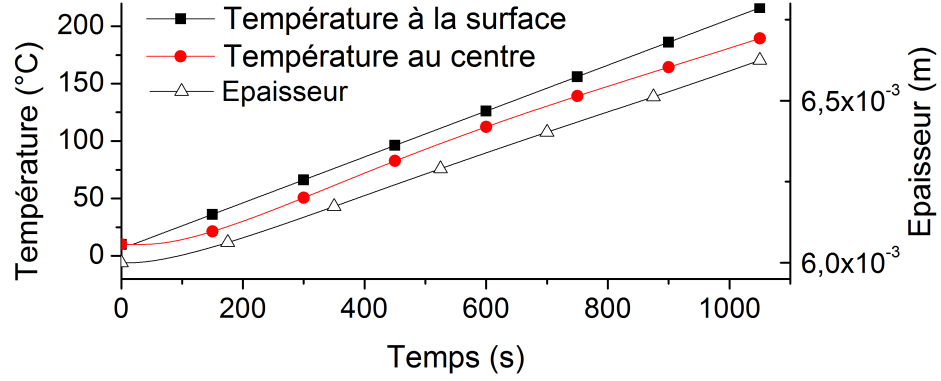


FIGURE 2.11 – Expérience numérique d’identification de la conductivité thermique à partir de la mesure de température

2.3.3 Identification numérique à partir de la mesure de température

Nous cherchons dans un premier temps à identifier la conductivité thermique en utilisant un critère basé sur la mesure de la température au centre de l’échantillon. La sensibilité relative de la température au centre ($X_{\lambda_i} = \lim_{\delta\lambda \rightarrow 0} \left[\frac{T(\lambda_i + \delta\lambda) - T(\lambda_i)}{\delta\lambda} \right]$) est tracée sur la figure 2.12.

Nous obtenons une bonne sensibilité pour tous les paramètres du vecteur conductivité (figure 2.12). On remarque que le premier paramètre $\lambda_{0^\circ C}$ et le dernier paramètre $\lambda_{200^\circ C}$ à identifier sont les moins sensibles. L’étude de sensibilité faite, nous identifions la conductivité par méthode inverse (figure 2.10) à partir d’un algorithme du gradient conjugué. La matrice de corrélation des paramètres $\lambda_{20^\circ C}$ à $\lambda_{180^\circ C}$ est représentée à la suite (eq : 2.51). On observe que la corrélation des termes diminue quand on s’éloigne de la diagonale de la matrice, la corrélation entre les termes provient du gradient de température dans l’échantillon. Le gradient de température doit être suffisant pour obtenir une bonne sensibilité, cependant un gradient trop important peut augmenter la corrélation entre les paramètres.

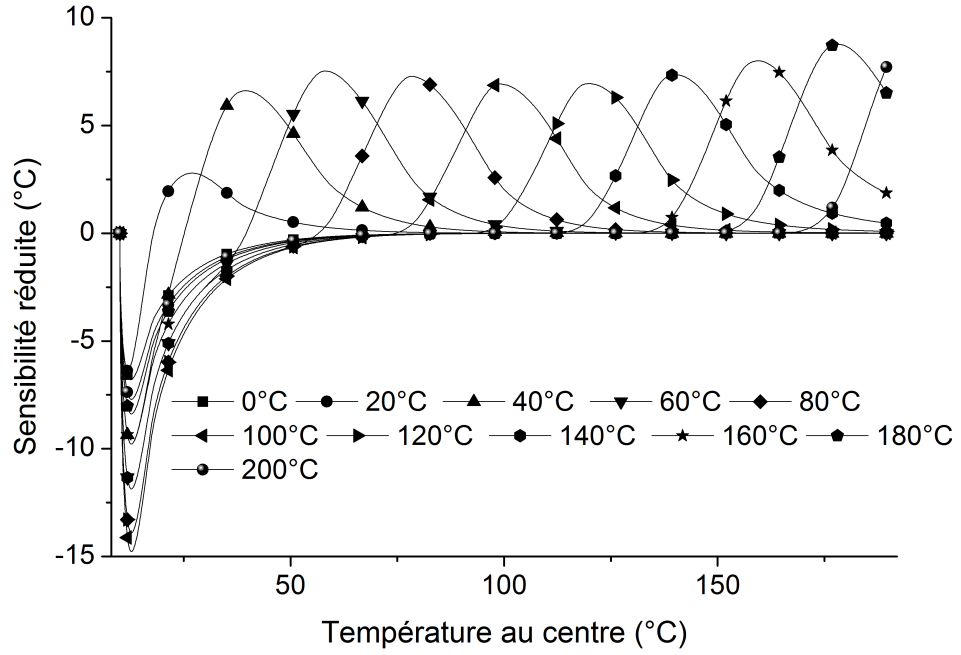


FIGURE 2.12 – Sensibilité de la température au centre à la conductivité pendant l'expérience numérique

$$\begin{pmatrix}
 \lambda_{20} & \lambda_{40} & \lambda_{60} & \lambda_{80} & \lambda_{100} & \lambda_{120} & \lambda_{140} & \lambda_{160} & \lambda_{180} & \lambda/\lambda \\
 1 & -0.66 & 0.29 & -0.11 & 0.04 & -0.01 & 0.01 & 0.01 & -0.02 & \lambda_{20} \\
 & 1 & -0.58 & 0.23 & -0.09 & 0.03 & -0.01 & 0 & 0.01 & \lambda_{40} \\
 & & 1 & -0.54 & 0.21 & -0.08 & 0.03 & -0.01 & 0 & \lambda_{60} \\
 & & & 1 & -0.53 & 0.21 & -0.08 & 0.04 & -0.02 & \lambda_{80} \\
 & & & & 1 & -0.54 & 0.23 & -0.10 & 0.05 & \lambda_{100} \\
 & & & & & 1 & -0.58 & 0.26 & -0.13 & \lambda_{120} \\
 & & & & & & 1 & -0.63 & 0.31 & \lambda_{140} \\
 & & & & & & & 1 & -0.70 & \lambda_{160} \\
 & & & & & & & & 1 & \lambda_{180}
 \end{pmatrix} \quad (2.51)$$

La conductivité thermique en fonction de la température est identifiée à partir de l'expérience numérique.

Les résultats de plusieurs identifications sont concaténés sur la figure 2.13, ces identifications ont été réalisées à partir de la méthode du gradient conjugué en utilisant la technique de la variable adjointe pour calculer le gradient de la fonctionnelle à minimiser. Les équations permettant d'exprimer le gradient de la fonctionnelle en fonction

de la variable adjointe sont décrites en annexe. Nous avons testé l'influence du bruit de mesure sur l'identification, et nous vérifions que les valeurs obtenues se superposent parfaitement avec la conductivité thermique de l'expérience numérique. Par ailleurs, nous testons l'influence de la prise en compte de la dilatation thermique dans le modèle numérique. Il est clair que ce phénomène doit être considéré dans la résolution du problème, sinon il fausse l'identification. En effet, on constate sur la figure 2.13 que la conductivité identifiée sans dilatation thermique est faussée alors que le critère converge (figure 2.14).

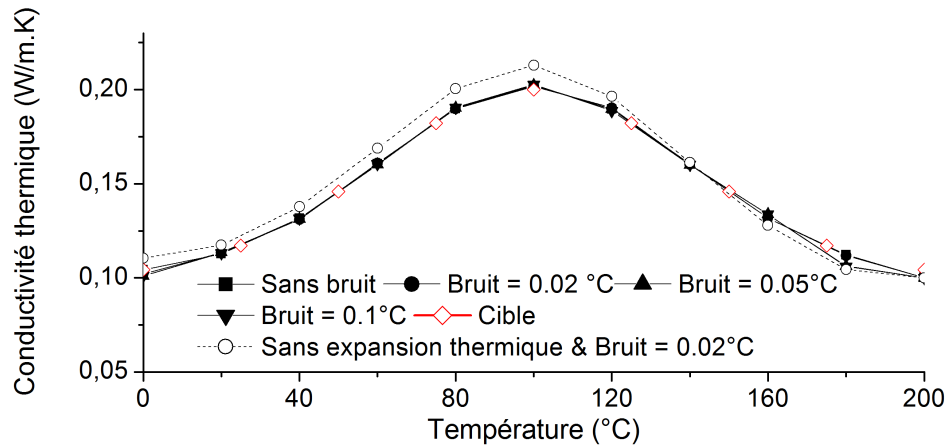


FIGURE 2.13 – Test numérique pour identifier la conductivité thermique en forme de cloche

Le critère, qui correspond à l'erreur quadratique moyenne, est tracé sur la figure 2.14. On observe que le critère converge bien vers un minimum. De plus, le résidu moyen (\sqrt{J}) est même inférieur au bruit de mesure maximum.

On estime également l'erreur liée à la méthode inverse à partir de l'équation 2.39. L'erreur d'estimation pour chaque paramètre est représentée figure 2.15. L'erreur est toujours inférieure à 1%.

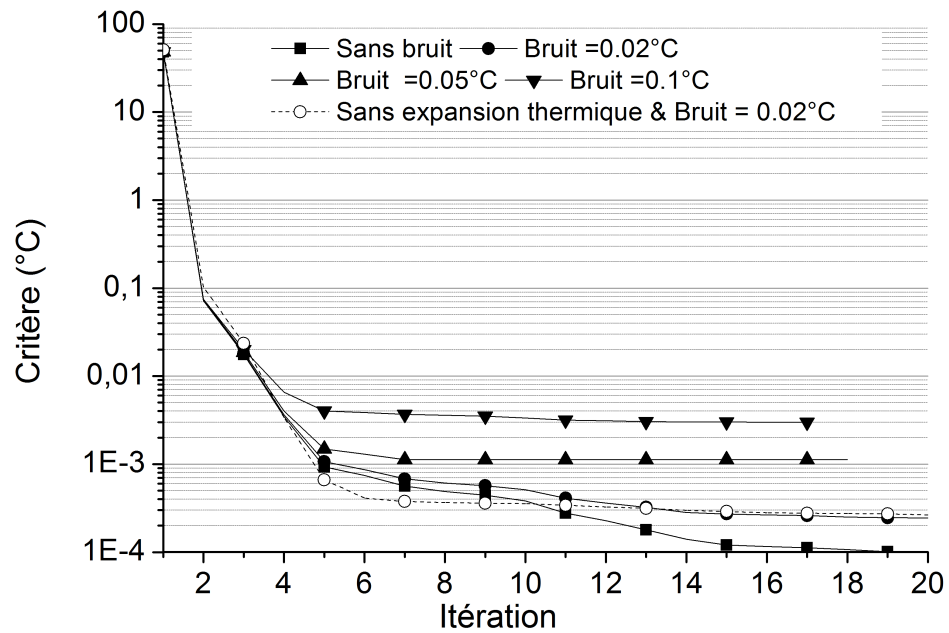


FIGURE 2.14 – Influence du bruit de mesure sur l'évolution du critère dans le cas de la conductivité en cloche

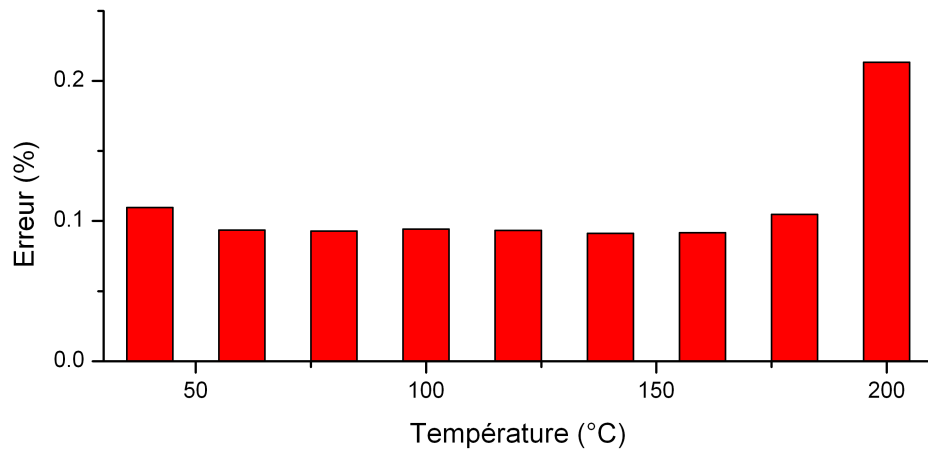


FIGURE 2.15 – Erreur liée à la méthode d'identification

Identification numérique à partir de l'épaisseur

La même démarche est appliquée pour estimer la conductivité en utilisant à présent un critère basé sur la variation du volume due à la dilatation thermique. La sensibilité du volume à la conductivité est tracée figure 2.16. L'évolution des sensibilités est

similaire à celle observée figure 2.12 car la sensibilité du volume à la conductivité est directement proportionnelle à la sensibilité de la température à la conductivité thermique :

$$X_{\lambda}(V) = \frac{\partial V}{\partial \lambda} \cdot \delta \lambda \quad (2.52)$$

$$X_{\lambda}(V) = \frac{\partial V}{\partial T_{moy}} \cdot \frac{\partial T_{moy}}{\partial \lambda} \cdot \delta \lambda \quad (2.53)$$

$$X_{\lambda}(V) = \frac{\partial V}{\partial T_{moy}} \cdot X_{\lambda}(T_{moy}) \quad (2.54)$$

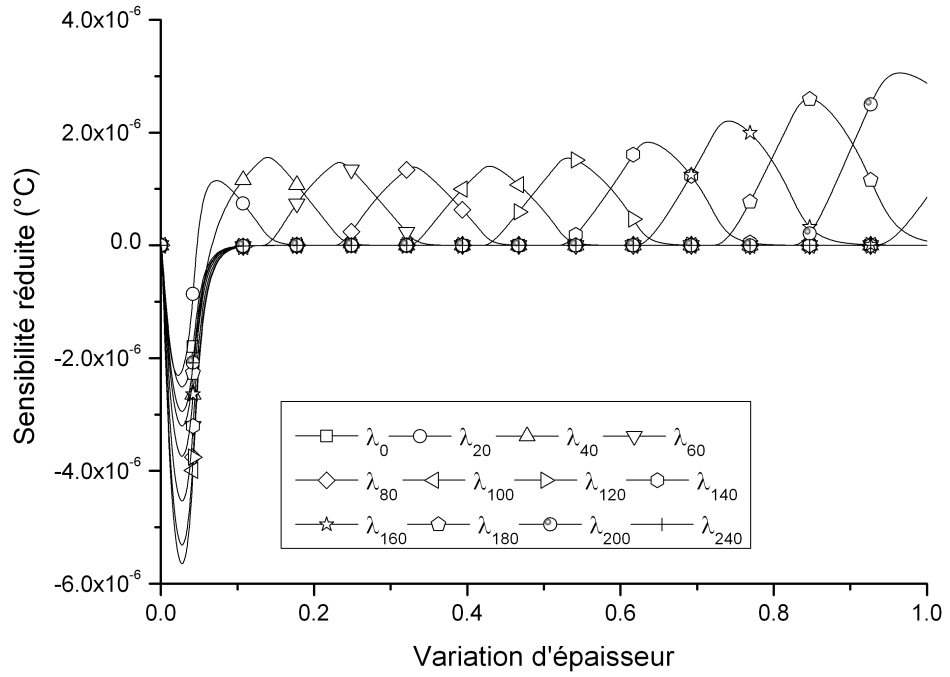


FIGURE 2.16 – Sensibilité de l'épaisseur à la conductivité en fonction de la variation d'épaisseur

La matrice de corrélation est calculée à la suite (eq : 2.55) :

$$\begin{pmatrix}
\lambda_{20} & \lambda_{40} & \lambda_{60} & \lambda_{80} & \lambda_{100} & \lambda_{120} & \lambda_{140} & \lambda_{160} & \lambda_{180} & \lambda/\lambda \\
1 & -0.47 & 0.17 & -0.05 & 0.02 & -0.01 & 0.00 & 0.00 & 0.00 & \lambda_{20} \\
& 1 & -0.36 & 0.12 & -0.04 & 0.01 & 0.00 & 0.00 & 0.00 & \lambda_{40} \\
& & 1 & -0.32 & 0.10 & -0.03 & 0.01 & 0.00 & 0.00 & \lambda_{60} \\
& & & 1 & -0.31 & 0.10 & -0.03 & 0.01 & 0.00 & \lambda_{80} \\
& & & & 1 & -0.31 & 0.10 & -0.04 & 0.02 & \lambda_{100} \\
& & & & & 1 & -0.33 & 0.12 & -0.05 & \lambda_{120} \\
& & & & & & 1 & -0.37 & 0.14 & \lambda_{140} \\
& & & & & & & 1 & -0.41 & \lambda_{160} \\
& & & & & & & & 1 & \lambda_{180}
\end{pmatrix} \quad (2.55)$$

On constate par ailleurs que la matrice de corrélation est similaire à celle obtenue dans le cas du critère en température : la corrélation entre les paramètres diminue en s'éloignant de la diagonale, de plus les paramètres sont moins corrélés entre eux. La conductivité thermique identifiée par cette méthode est tracée sur la figure 2.17. On observe un excellent accord entre les valeurs imposées et la conductivité thermique finalement identifiée.

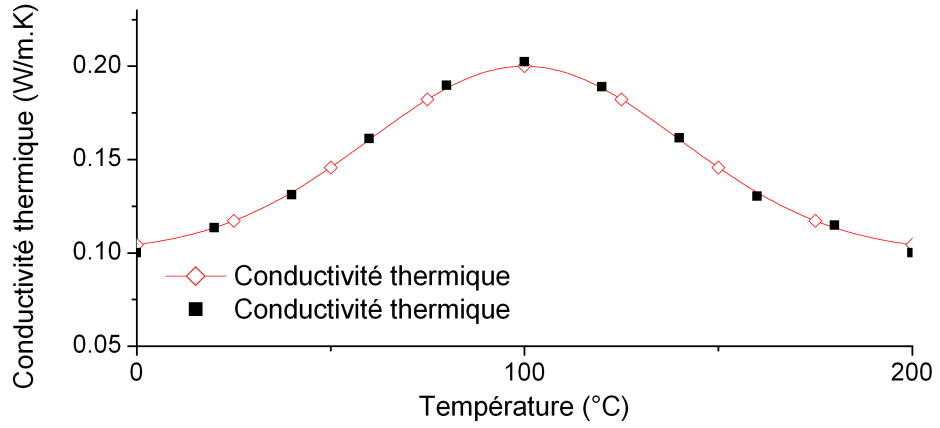


FIGURE 2.17 – Test numérique pour l'identification volumique de la conductivité en forme de cloche

L'évolution du critère est tracée sur la figure 2.18. Le bruit de mesure est de $2 \cdot 10^{-9} [m^3]$, on constate que l'erreur moyenne (\sqrt{J}) n'est pas inférieure au bruit de mesure.

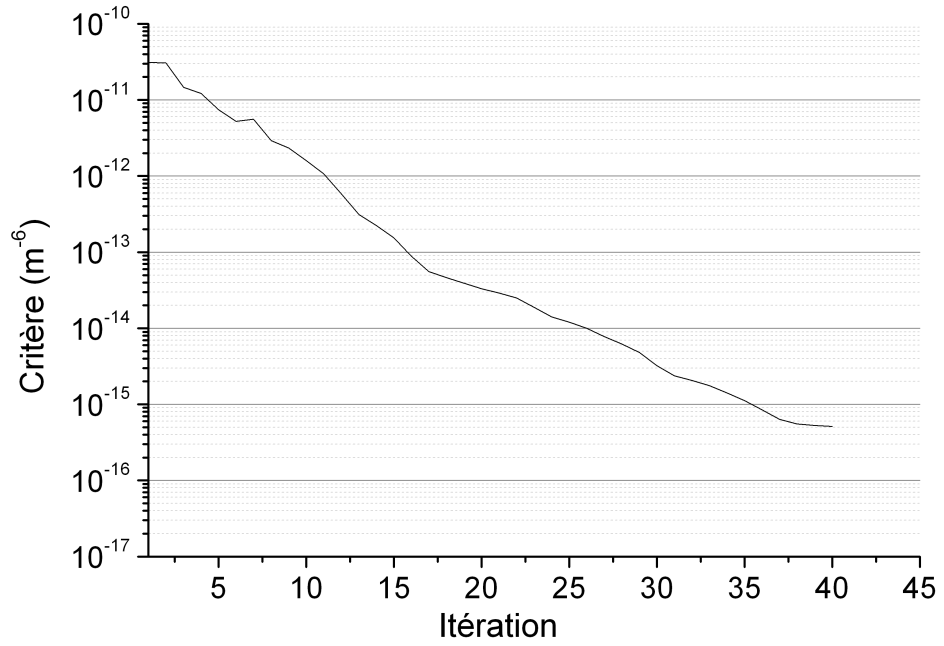


FIGURE 2.18 – Evolution du critère lors de l'identification volumique de la conductivité thermique

Nous calculons par ailleurs l'erreur liée à la méthode d'identification. L'erreur de mesure du capteur de déplacement LVDT est égale à $1\mu m$, c'est cette valeur que nous prenons pour estimer l'erreur liée à l'identification des paramètres. La figure 2.19 montre que l'erreur due à la méthode inverse n'est pas négligeable, et qu'elle est bien plus importante que dans le cas d'estimation à partir d'une mesure de température. Cette erreur est liée à la géométrie de la pièce d'une part, en effet une incertitude de mesure de $1\mu m$ entraîne une incertitude de mesure sur le volume de $1.96 * 10^{-9} m^3$ à comparer à une variation de volume totale de $1.00 * 10^{-6} m^3$ (cf figure 2.11, l'épaisseur du polymère passe de 6mm à 6.6mm). D'autre part, le polymère se dilate peu avec la température, la conductivité doit donc varier beaucoup pour entraîner une variation sensible de volume.

Néanmoins, cette méthode offre l'avantage de ne pas faire d'erreur sur la localisation du thermocouple lors de l'expérience. En effet, on ne peut pas connaître dans tous les cas l'emplacement du thermocouple pendant la mesure. Par ailleurs, l'aspect non-intrusif de la méthode est avantageux car pour certains auteurs, la conductivité est piézo-dépendante [24, 29], or instrumenter un échantillon sous pression est très délicat.

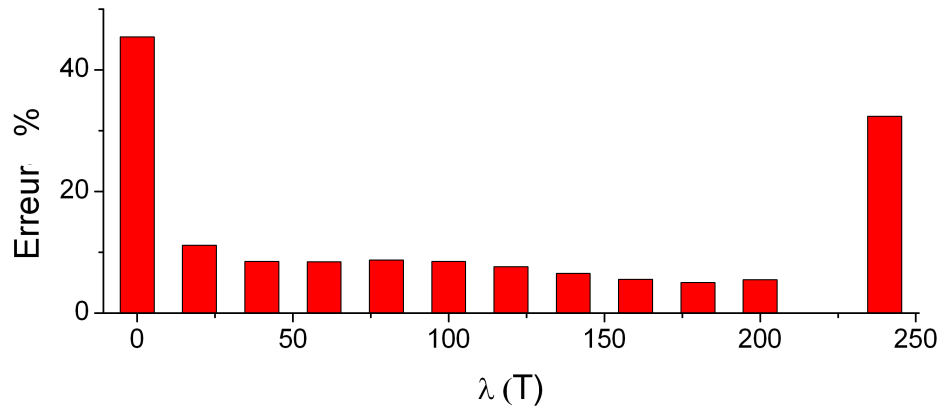


FIGURE 2.19 – Erreur due à la méthode d'estimation

2.3.4 Identification expérimentale de la conductivité thermique

La faisabilité de l'identification de la conductivité a été démontrée numériquement, nous cherchons à la déterminer à partir d'expériences réalisées sur le PvTα. Un thermocouple de type K et de rayon $80\mu m$ est placé au centre de l'échantillon de polypropylène. On suppose lors de l'identification que le thermocouple reste toujours à la demi-épaisseur du polymère, c'est à dire qu'il se déplace en suivant la dilatation du polymère.

A partir de la mesure de température

Le tableau 2.6 présente le protocole expérimental pour déterminer la conductivité thermique à partir de la mesure de température au centre.

Chauffage à 210°C
Isotherme pendant 20 minutes
refroidissement à 10°C jusqu'à 100°C
isotherme pendant 20 minutes
refroidissement à 10°C jusqu'à 50°C

TABLE 2.6 – Protocole expérimental pour l'identification de la conductivité thermique

Les transferts de chaleur au sein de la capsule en silicone ne sont pas modélisés. L'élastomère est considéré comme une résistance thermique pure dont l'expression est $rtc = \frac{e_{caps}}{\lambda_{caps}}$. Les deux résistances thermiques sont calculées en fonction de la température (eq 2.56 et eq 2.57) en tenant compte de la variation d'épaisseur de la capsule en

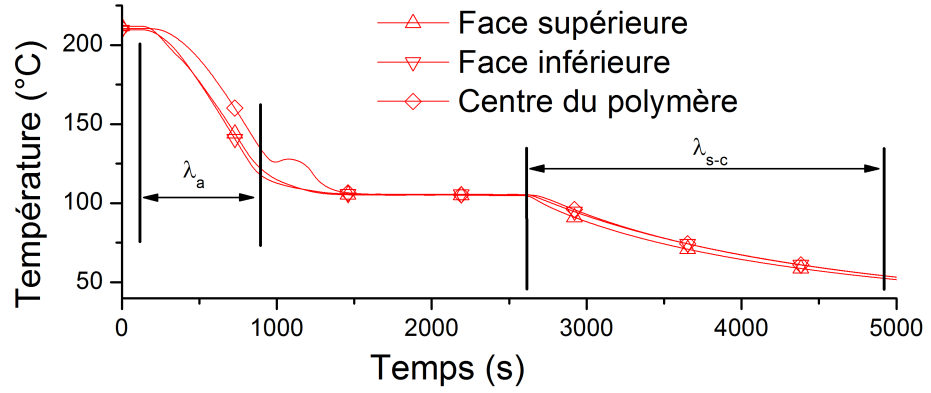


FIGURE 2.20 – Données expérimentales pour l'estimation de la conductivité thermique en phase amorphe et semi-cristalline du polypropylène HV252

élastomère.

$$Rtc_1 = \frac{1}{221 - 20 * T/200} \quad (2.56)$$

$$Rtc_2 = \frac{1}{277 - 26 * T/200} \quad (2.57)$$

Le polymère est maintenu à 210°C pour effacer l'histoire thermique, et à 100 °C pour s'assurer que le polymère est entièrement cristallisé. Les données expérimentales sont tracées sur la figure 2.20. Il y a un fort écart de température entre le centre de l'échantillon et la température de surface du moule PvT, de l'ordre de 25°C. Cet écart est plus faible pendant le deuxième refroidissement car le système de refroidissement n'est pas optimal à basse température. En effet, il faut 2500 secondes pour passer de 100°C à 50°C. L'identification de la conductivité thermique est faite hors transformation c'est à dire entre $0 < t < 800s$ pour le polymère amorphe, et entre $2600 < t < 5000s$ pour le polymère semi-cristallin.

Les sensibilités en phase solide et liquide sont tracées sur les figures 2.21 et 2.22. L'analyse de sensibilité montre que la conductivité est identifiable entre 180°C et 130°C pour la phase amorphe, et entre 100°C et 60°C pour le polymère semi-cristallin. Les sensibilités sont par ailleurs légèrement meilleures en phase amorphe qu'en phase semi-cristalline.

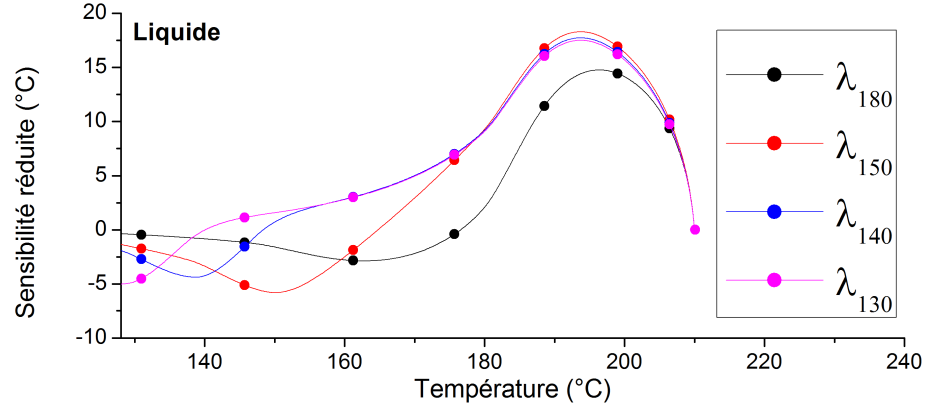


FIGURE 2.21 – Sensibilité de la température à cœur aux conductivités en liquide

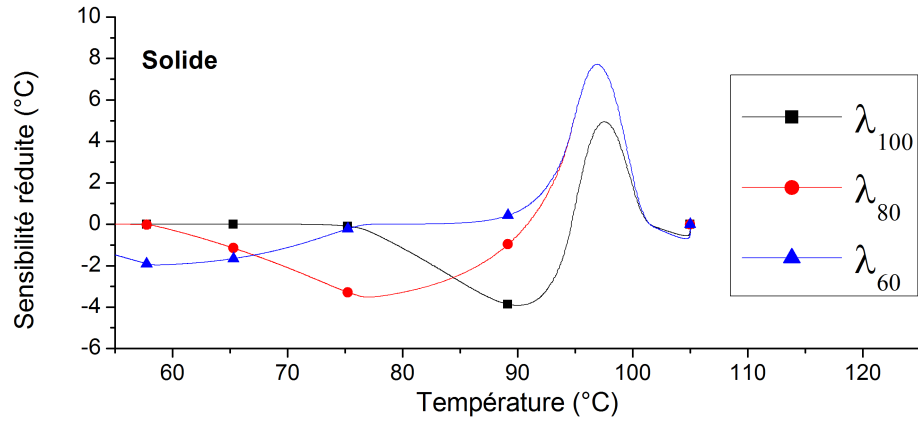


FIGURE 2.22 – Sensibilité de la température à cœur aux conductivités en solide

Les matrices de corrélation en phase liquide et semi-cristalline sont représentées eq 2.58 et eq 2.59. Les paramètres sont moyennement corrélés,

$$\begin{pmatrix} \lambda_{180} & \lambda_{150} & \lambda_{140} & \lambda_{130} & \lambda/\lambda \\ 1 & -0.65 & 0.25 & -0.11 & \lambda_{180} \\ & 1 & -0.56 & 0.26 & \lambda_{150} \\ & & 1 & -0.73 & \lambda_{140} \\ & & & 1 & \lambda_{130} \end{pmatrix} \quad (2.58)$$

$$\begin{pmatrix} \lambda_{100} & \lambda_{180} & \lambda_{60} & \lambda/\lambda \\ 1 & -0.47 & 0.18 & \lambda_{100} \\ & 1 & -0.38 & \lambda_{80} \\ & & 1 & \lambda_{60} \end{pmatrix} \quad (2.59)$$

Les valeurs de conductivité thermique estimées à partir de notre méthode sont tracées sur la figure 2.23. Pour nous assurer de la reproductibilité, la même expérience a été réalisée trois fois. D'autre part, afin de vérifier l'impact de la dilatation du polymère sur la mesure de conductivité, nous estimons aussi la conductivité sans prendre en compte la variation d'épaisseur. Les valeurs de conductivité obtenues sont cohérentes avec la littérature pour le polymère solide, avec ou sans dilatation thermique car le coefficient de dilatation thermique est faible (cf eq 2.4). En outre, les résultats obtenus sont confirmés par une autre estimation réalisée à partir de l'algorithme génétique développé dans le cadre du travail de Chegnimonhan *et al* [21].

En phase liquide, les valeurs identifiées sont légèrement plus faibles que celles issues de la littérature et elles n'ont pas non plus la même évolution. De plus, nos mesures montrent que la conductivité thermique du HV252 amorphe dépend de la température, alors que les mesures de Le Bot [50] et Le Goff[53] sont indépendantes de la température ,par ailleurs ces auteurs ne tenaient pas compte de la variation de volume du polymère lors de la mesure.

Les résidus en phase liquide et en phase solide sont tracés sur la figure 2.24. Le résidu en phase solide est bien centré sur $0^\circ C$ alors que celui de la phase liquide est centré autour de $0.1^\circ C$. Ce décalage est peut-être dû au déplacement du thermocouple pendant le refroidissement.

A partir de la variation de volume

Les conditions aux limites et l'évolution du volume sont tracées sur la figure 2.25. Le protocole expérimental diffère des expériences précédentes, nous travaillons avec des échantillons solides en chauffage et avant la fusion du polymère afin de connaître très précisément la géométrie de l'échantillon.

La sensibilité tracée sur la figure 2.26 n'est pas très bonne. La matrice de corrélation est représentée par l'équation 2.60. Les paramètres sont fortement corrélés entre eux à cause de la nature de la mesure. La mesure du volume est globale sur tout l'échantillon.

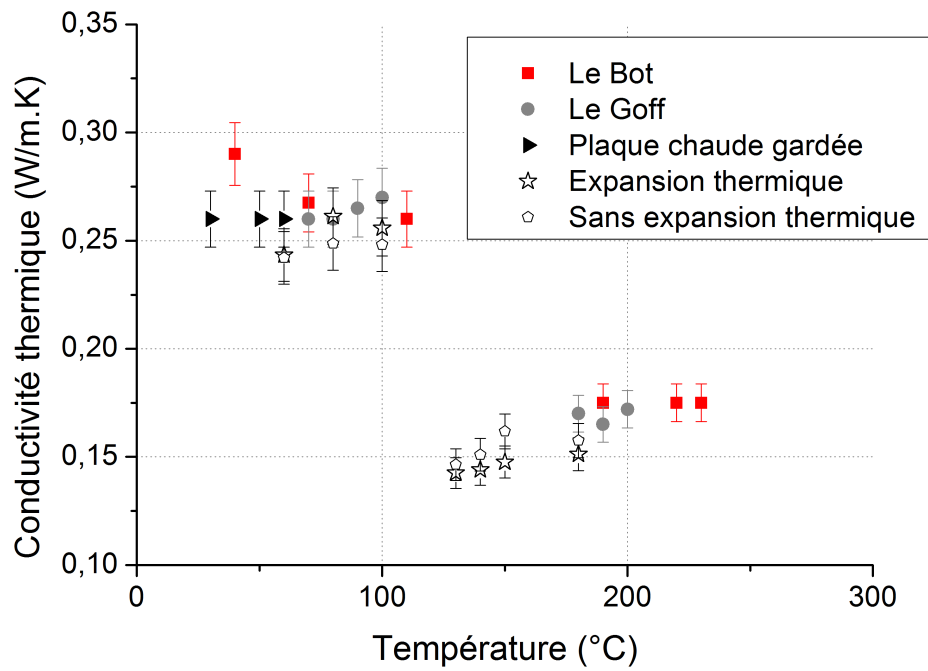


FIGURE 2.23 – Conductivité thermique du HV252 identifiée à partir de la mesure de température

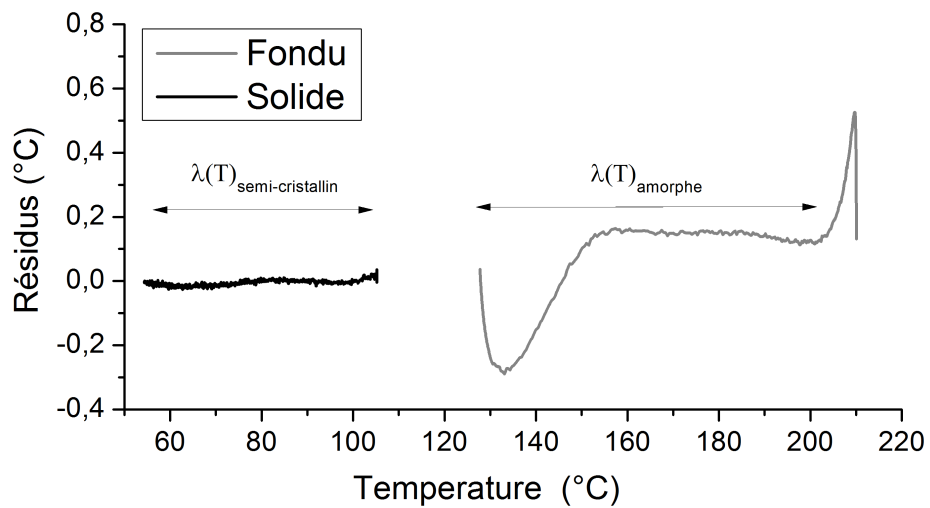


FIGURE 2.24 – Evolution des résidus de température lors l'identification de la conductivité thermique du HV252

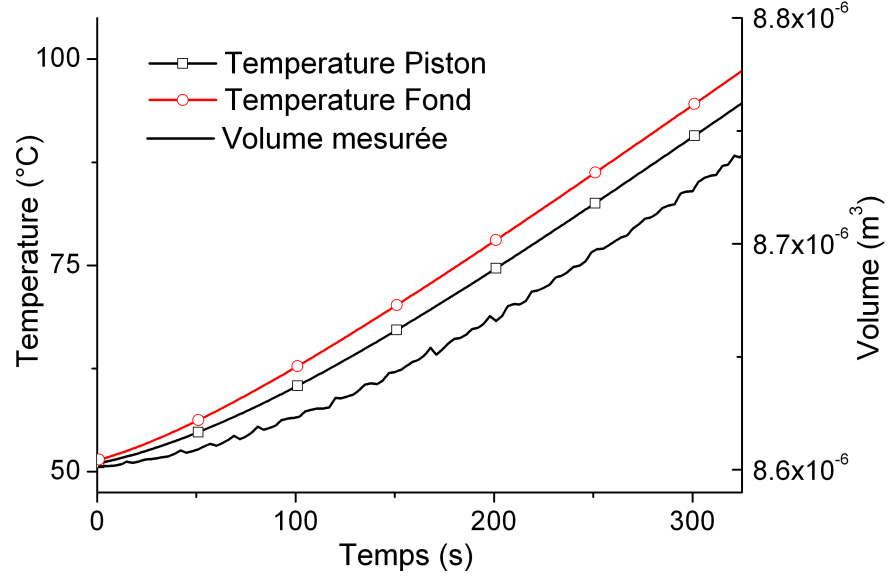


FIGURE 2.25 – Conditions aux limites et évolution du volume pour l’estimation de la conductivité par mesure de volume

$$\begin{pmatrix} \lambda_{50} & \lambda_{60} & \lambda_{80} & \lambda_{100} & \lambda_{120} & \lambda/\lambda \\ 1 & 0.13 & -0.11 & -0.07 & -0.99 & \lambda_{50} \\ & 1 & -0.73 & 0.48 & -0.17 & \lambda_{60} \\ & & 1 & -0.77 & 0.17 & \lambda_{80} \\ & & & 1 & -0.14 & \lambda_{100} \\ & & & & 1 & \lambda_{120} \end{pmatrix} \quad (2.60)$$

Nous identifions des conductivités (représentées sur la figure 2.27) cohérentes avec la littérature. Notons toutefois que l’erreur liée à la méthode inverse est très grande, elle est comprise entre 5% et 20%. La méthode, pourtant validée numériquement n’est ici pas valable : le gradient de température dans l’échantillon est trop faible et la dilatation volumique est trop faible.

L’identification n’a pas été réalisée en phase liquide car cette méthode nécessite de connaître avec une très grande précision la géométrie de l’échantillon. Or en phase liquide, on ne connaît pas précisément comment le polymère est réparti dans la capsule.

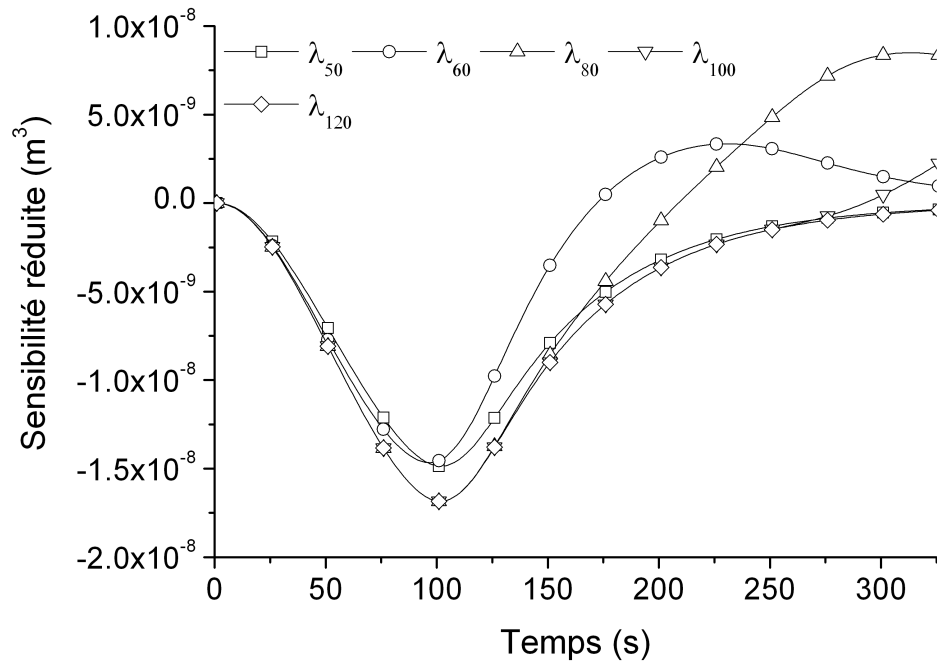


FIGURE 2.26 – Sensibilité réduite du volume à la conductivité thermique

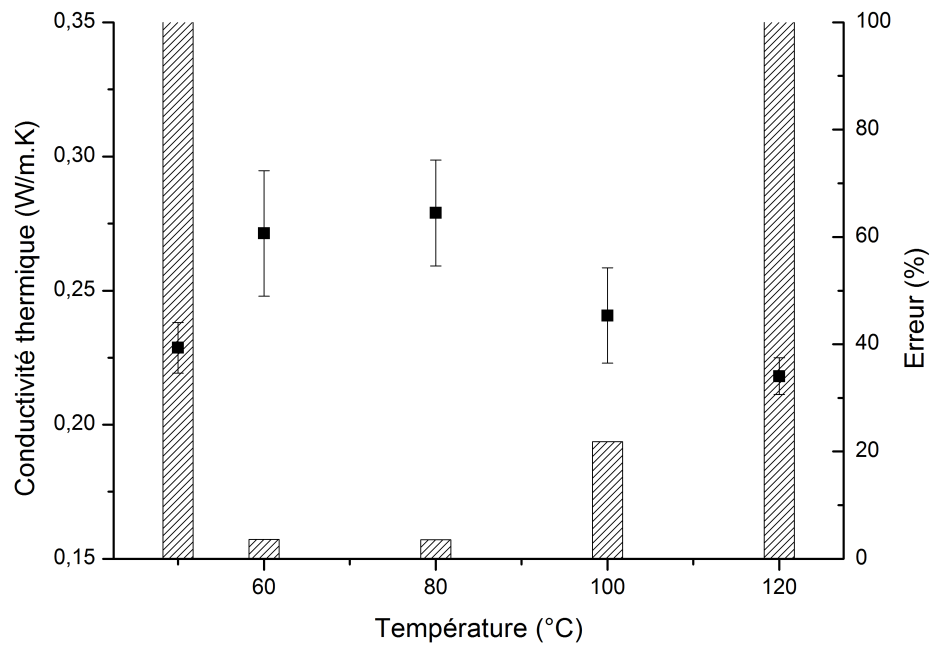


FIGURE 2.27 – Conductivité thermique du HV252 à l'état solide identifiée à partir du volume

2.4 Identification de la cinétique de cristallisation

Nous avons vu précédemment comment il est possible déterminer les propriétés thermiques d'un polymère. Nous nous attachons ici à mesurer la cinétique de cristallisation par méthode inverse en utilisant un algorithme du gradient conjugué. Nous utilisons le PvT α présenté précédemment associé à une méthode inverse d'estimation. Contrairement à Le Goff *et al*[52], la méthode que nous utilisons est basée sur la reconstruction du volume du polymère (eq.2.27 et eq.2.29) et la fonctionnelle à minimiser est basée sur l'écart quadratique entre l'épaisseur mesurée du polymère et l'épaisseur reconstruite :

$$J(K) = \int_0^{t_f} (E_{num}(t) - E_{exp}(t))^2 .dt \quad (2.61)$$

Comme nous cherchons à identifier la cinétique de cristallisation lors du refroidissement, nous estimons la fonction cinétique à plusieurs températures. La fonction est représentée sous forme de vecteur $K = [K_{T=200} \cdots K_{T=180} \cdots K_{T=130} \cdots K_{T=90}]$. La fonction cinétique est interpolée par une fonction cubique entre ces points.

Nous comparerons nos résultats à la littérature disponible, c'est pourquoi l'expression d'Hoffman-Lauritzen est rappelée à la suite. Les valeurs des coefficients du modèle sont récapitulées dans le tableau 1.2.

$$K_{av}(T) = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot N_0(T) \cdot \left[G_0 \cdot \exp\left(-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{K_g}{T(T_m^0(P) - T)}\right) \right]^n \quad (2.62)$$

$$N_0 = \exp(a(T_m^0(P) - T) + b) \quad (2.63)$$

$$T_m^0(P) = T_{m,Patmo}^0 + 2.83 \cdot 10^{-7} \cdot P + 2.08 \cdot 10^{-18} \cdot P^2 \quad (2.64)$$

Nous estimons la cinétique de cristallisation du PPHV252 car celle-ci est bien connue et a été l'objet de plusieurs études. Une première identification de la cinétique est faite à 0.5MPa et la figure 2.29 présente les données expérimentales. L'estimation de la cinétique et de la conductivité ont été réalisées à partir de la même expérience, la méthode est présentée par Tardif *et al* [88]. L'isotherme à 100°C entraîne un faible gradient de température dans l'échantillon, c'est pourquoi nous n'identifions la cinétique de cristallisation qu'à deux températures : 122°C et 108°C. En dessous de ces température, on impose $K(T < 108) = K(108)$. Pour des raisons numériques, et afin d'éviter les discontinuités dans la fonction cinétique, la valeur des paramètres aux températures supérieures à 122 °C, est fixée à (10^{-8}) . Une seconde expérience est réalisée à 5 MPa pour confirmer la méthode d'identification.

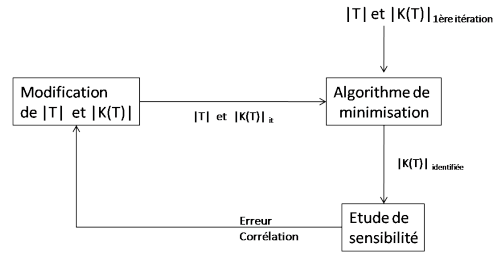


FIGURE 2.28 – Algorithme de choix du vecteur $K(T)$

Par ailleurs, les températures associées aux paramètres à identifier ne sont pas choisies au hasard. Elles résultent d'une méthode itérative présentée figure 2.28.

Mesures à 0.5MPa

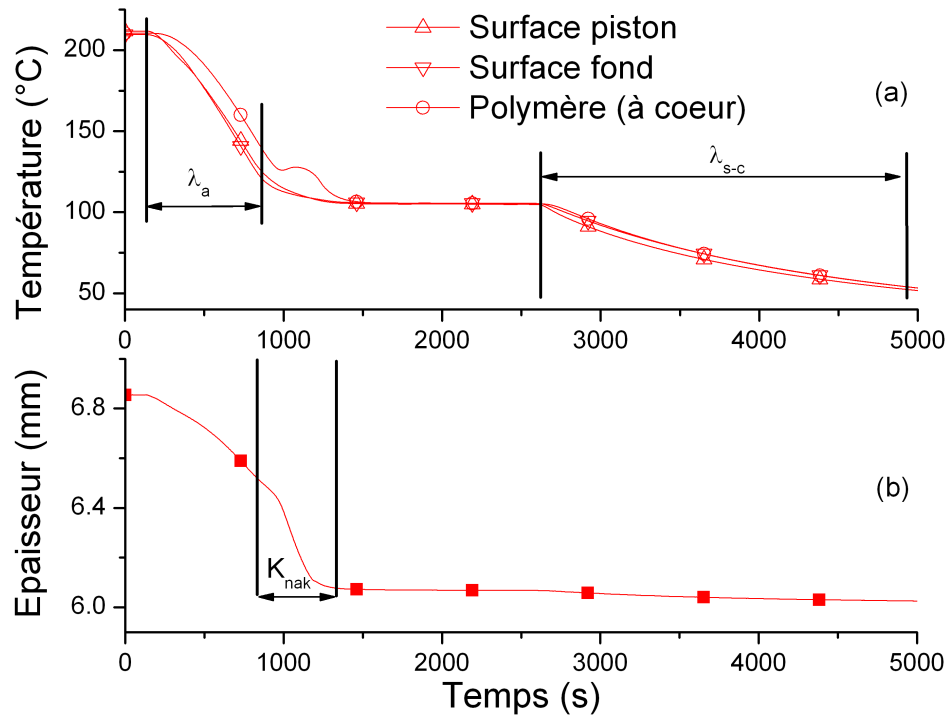


FIGURE 2.29 – Données expérimentales pour l'estimation de la cinétique de cristallisation

La sensibilité de la mesure à la cinétique de cristallisation est calculée à partir du modèle direct et des équations suivantes :

$$X(K_T) = \frac{E(K_T + \delta K) - E(K_T)}{\delta K} \quad (2.65)$$

$$X^*(K_T) = \frac{E(K_T + \delta K) - E(K_T)}{\delta K} * K_T \quad (2.66)$$

L'analyse de sensibilité présentée sur la figure 2.30 est tracée en fonction de la variation de l'épaisseur : $S(K) = f\left(\frac{E_{ini}-E(t)}{E_f-E_{ini}}\right)$ montre la prédominance de K_{108} sur K_{122} . Cette représentation est choisie car elle permet de découpler les effets de contraction thermique et la cristallisation. La mesure est beaucoup plus sensible à K_{108} à cause du cycle de température imposé. On observe par ailleurs que la mesure d'épaisseur n'est pas sensible à la cristallisation dès le début de l'expérience, il y a d'abord une contraction thermique puis la cristallisation.

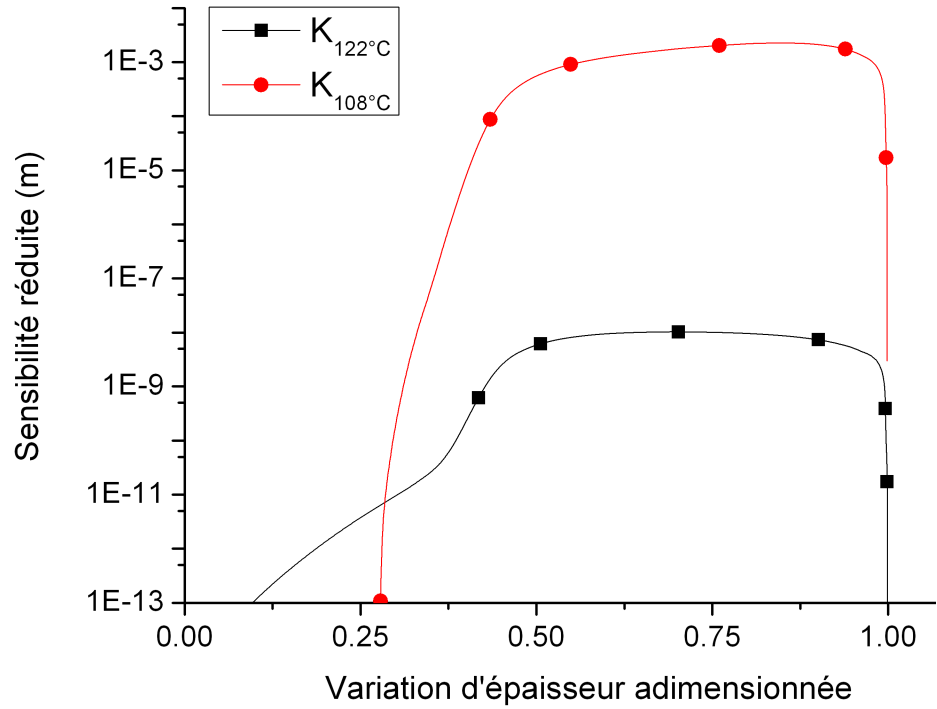


FIGURE 2.30 – Sensibilité (à la cinétique) de l'épaisseur en fonction de la variation d'épaisseur

Comme pour l'identification de la conductivité thermique, nous calculons l'erreur relative à la méthode inverse et la matrice de corrélation (eq 2.67). Nous rappelons que le capteur LVDT équipant le PvT α est précis à $\pm 1\mu m$.

$$\begin{pmatrix} K_{122} & K_{108} \\ 1 & -0.94 & K_{122} \\ & 1 & K_{108} \end{pmatrix} \quad (2.67)$$

Les deux paramètres sont très corrélés et l'erreur associée à l'identification de K_{122} et K_{108} sont respectivement de $10^{-3}\%$ et $4.10^{-3}\%$. La figure 2.31 montre que les paramètres identifiés sont très proches des valeurs issues de la littérature. Par ailleurs, nous avons représenté sur la figure 2.32 l'évolution de l'épaisseur (a) et de la température (b) au cours du temps. Nous remarquons que les données reconstruites se superposent très bien aux valeurs mesurées.

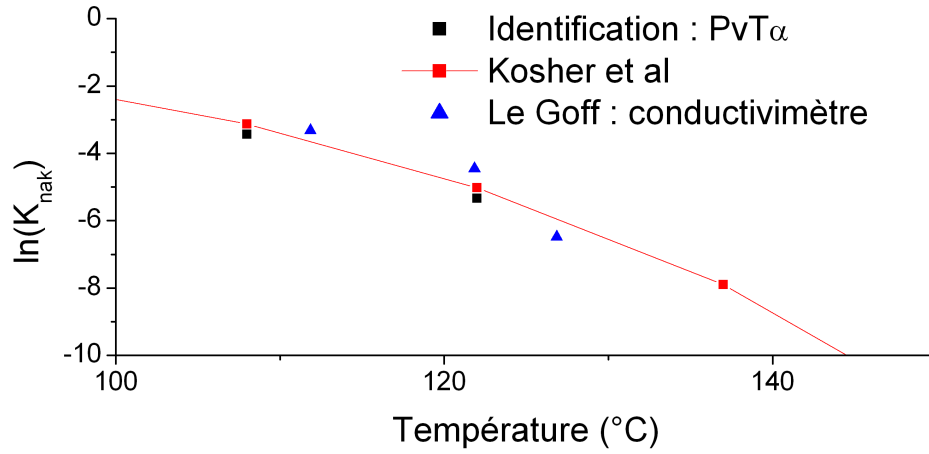
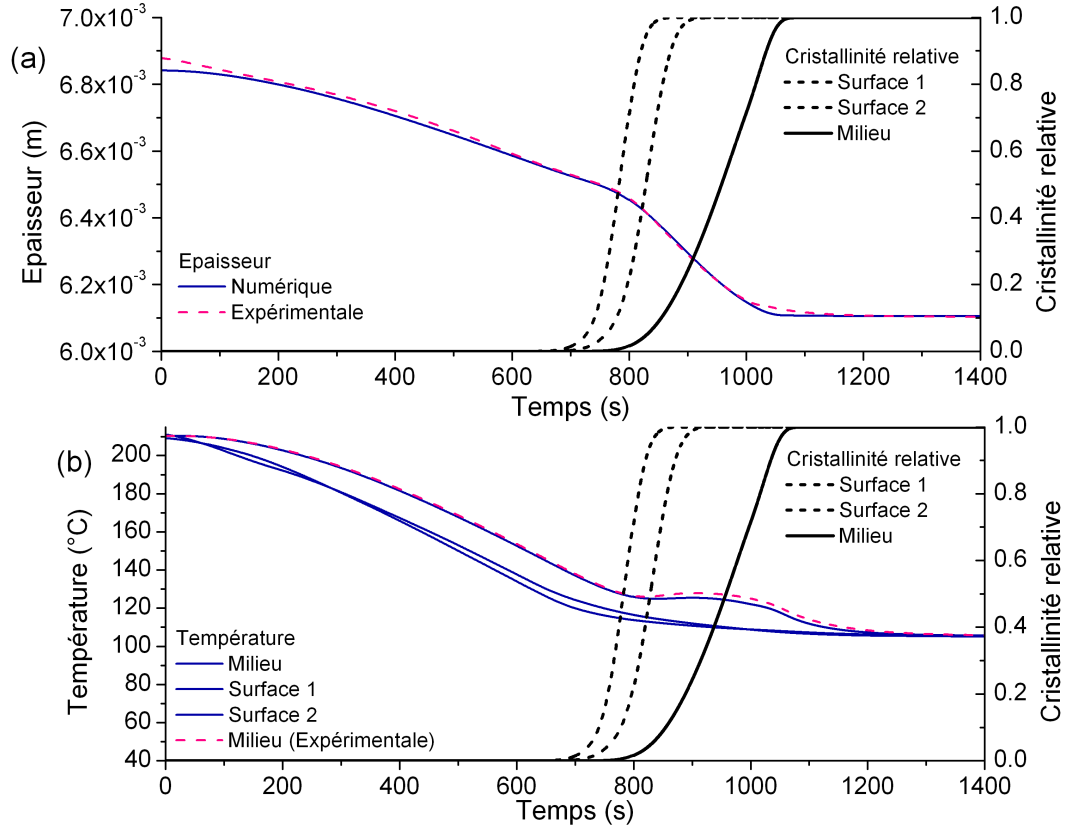


FIGURE 2.31 – Cinétique identifiée à partir de la variation de volume (à $P=0.5\text{MPa}$)

FIGURE 2.32 – Température et épaisseur reconstruite après identification ($P=0.5\text{MPa}$)

Identification à 5MPa

L'intérêt de l'identification volumique à partir du $PvT\alpha$ est d'identifier la cinétique de cristallisation sous pression. C'est pourquoi, nous réalisons une deuxième expérience à 5 MPa. A cette pression, nous ne pouvons plus insérer de thermocouple au coeur de l'échantillon. Nous avons représenté sur la figure 2.33 l'évolution de l'épaisseur de l'échantillon (a) et l'évolution des températures (b).

Le protocole expérimental est donné par le tableau 2.7. La vitesse de refroidissement est imposée et constante à 10 K/min , ce qui permet d'avoir un gradient de température tout au long de la cristallisation. La sensibilité réduite de l'épaisseur est tracée sur la figure 2.34. On observe que les sensibilités n'ont pas la même allure, ce que confirme la matrice de corrélation présentée eq 2.68.

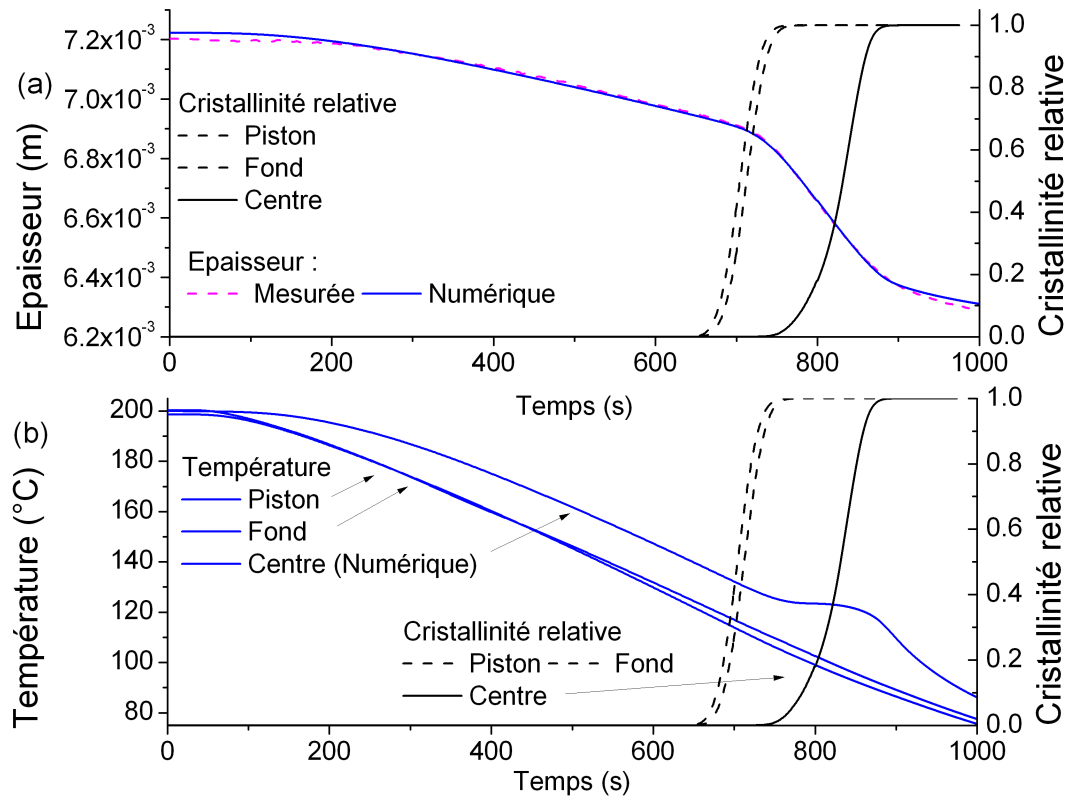


FIGURE 2.33 – Données expérimentales et reconstruction numérique de l'identification de la cinétique du HV252 à 5MPa

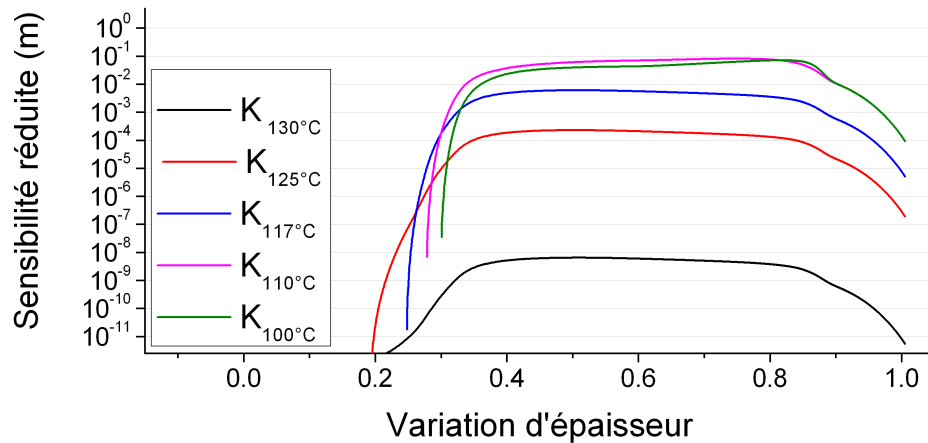


FIGURE 2.34 – Sensibilité réduite de l'épaisseur à la cinétique de cristallisation

Chauffage du polymère à 200°C
Isotherme pendant 15 minutes
Refroidissement jusqu'à 50°C à 10K/min

TABLE 2.7 – Protocole expérimental pour l'identification de la cinétique de cristallisation à P=5MPa

$$\begin{pmatrix} K_{130} & K_{125} & K_{117} & K_{110} & K_{100} & \\ 1 & -0.82 & -0.42 & -0.63 & 0.46 & K_{130} \\ & 1 & -0.16 & 0.79 & -0.5 & K_{125} \\ & & 1 & -0.16 & 0.01 & K_{117} \\ & & & 1 & -0.87 & K_{110} \\ & & & & 1 & K_{100} \end{pmatrix} \quad (2.68)$$

K_{130}	$8.7.10^{-2}\%$
K_{125}	$8.5.10^{-2}\%$
K_{117}	$1.5.10^{-2}\%$
K_{110}	$5.3.10^{-4}\%$
K_{100}	$1.1.10^{-4}\%$

TABLE 2.8 – Erreur liée à la méthode d'identification de la cinétique de cristallisation à 5MPa

La matrice de corrélation montre que la plupart des paramètres sont moyennement corrélés entre eux. Ceci prouve qu'en augmentant le gradient dans l'échantillon, nous améliorons la qualité de la méthode inverse. Par ailleurs, le tableau 2.8 montre que l'erreur liée à la méthode d'identification pour chaque paramètre est extrêmement faible. Cela s'explique par la précision du capteur comparée à la variation de volume de l'échantillon. Les résultats de l'identification sont présentés sur la figure 2.35. Ils sont cohérents avec les valeurs calculées à partir de la fonction d'Hoffman-Lauritzen.

Nous présentons enfin sur la figure 2.36 un récapitulatif des valeurs identifiées aux deux pressions étudiées. On observe, malgré un écart très faible entre 0.5MPa et 5 MPa, que les valeurs mesurées se superposent bien avec la littérature (fonction cinétique déterminée par Koscher [46]).

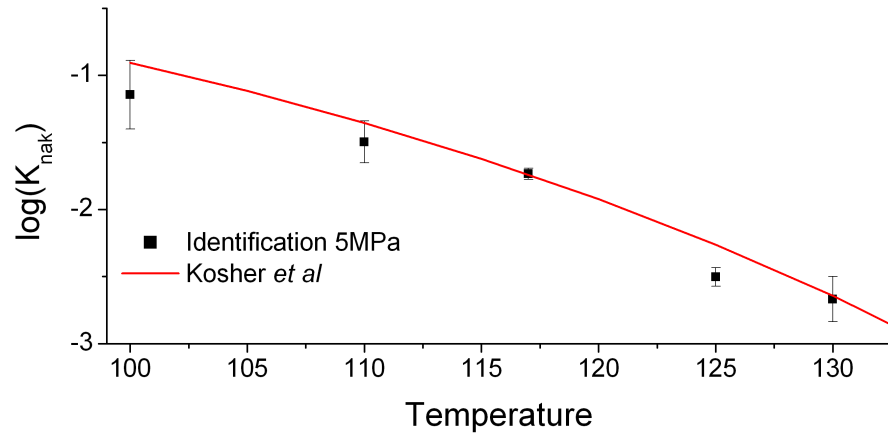


FIGURE 2.35 – Cinétique de cristallisation identifiée à 5MPa

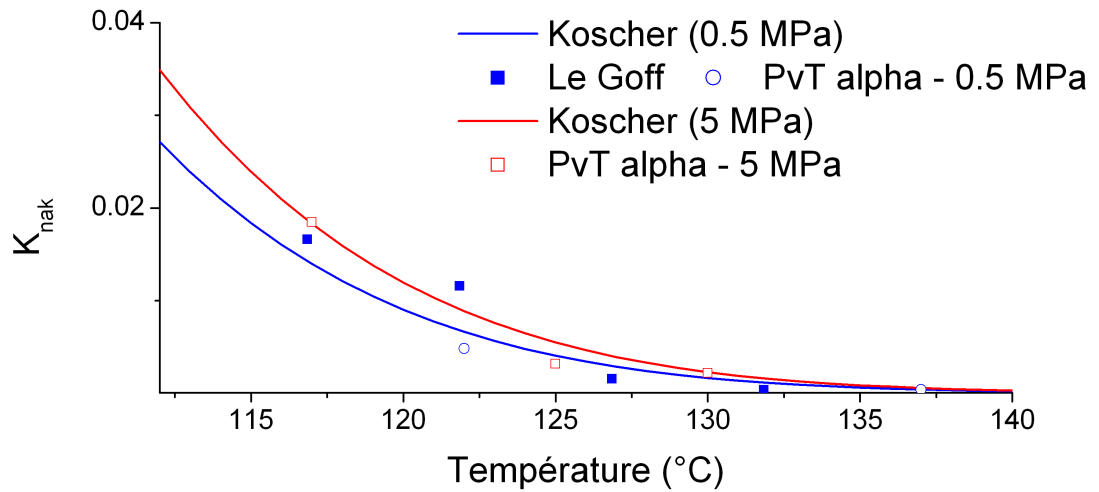


FIGURE 2.36 – Comparaison de la fonction cinétique identifiée avec la littérature

2.5 Conclusion partielle

Ce chapitre présente une méthodologie séquentielle de mesure des propriétés thermiques des polymères thermoplastiques à partir de mesure PvT. Le volume spécifique est d'abord mesuré, puis la conductivité thermique et la cinétique de cristallisation sont identifiées simultanément.

Le volume spécifique est mesuré à basse pression allant de 0.5MPa à 10 MPa. Contrairement aux appareils classiques, le PvT α est conçu pour contrôler les transferts de chaleur dans le polymère. Nous avons vérifié que nos mesures sont très cohérentes avec la littérature ; néanmoins nous pouvons regretter que la pression maximum soit hors gamme des PvT traditionnels.

La conductivité thermique a été déterminée par méthode inverse. Nous avons obtenu des résultats cohérents avec la littérature et démontré l'importance de la prise en compte de la dilatation (contraction) thermique dans l'identification de la conductivité. Sa détermination à partir de la variation de volume fonctionne numériquement, cependant la mesure réelle semble plus délicate à cause du faible gradient thermique.

La cinétique de cristallisation est estimée à basse vitesse de refroidissement et sous faible pression, à 0.5MPa et à 5 MPa. La méthode nécessite d'avoir déterminé préalablement les propriétés thermiques du polymère.

La méthode que nous proposons est non-intrusive, ce qui s'avère être déterminant pour les mesures sous pressions où l'instrumentation de l'échantillon par un thermocouple est très délicate. La faisabilité de l'identification volumique de la cinétique est démontrée, nous pouvons à ce stade développer un appareillage fonctionnant à plus haute pression et plus grande vitesse de refroidissement.

Chapitre 3

Conception d'un PvT thermoplastique

Nous avons vu précédemment que la mesure du volume spécifique est très intéressante pour identifier la cinétique de cristallisation sous réserve de connaître les propriétés thermophysiques du polymère étudié. Cependant, les conditions de mise en forme souvent sévères (fortes vitesses de refroidissement, haute pression) et l'avènement de polymères semi-cristallins techniques haute température visant les secteurs de pointe imposent des conditions de caractérisation drastiques et souvent difficiles à réunir sur un appareil. C'est dans ce cadre que nous avons conçu un nouveau moule PvT thermoplastique. Il devra être en mesure de tenir 400°C pour caractériser les thermoplastiques hautes performances comme le PEEK. La première partie de ce chapitre présente d'abord l'étude thermique numérique du moule, c'est à dire avant réalisation, on compare ensuite le modèle numérique à des mesures lors du chauffage et du refroidissement du moule.

D'autres auteurs ont présenté des dispositifs originaux permettant d'étudier le refroidissement à haute vitesse. C'est le cas de Forstner *et al* [31] qui présentent un appareillage capable d'atteindre de grandes vitesses de refroidissement (1.5 K/s) et d'étudier l'impact du cisaillement, cependant les échantillons sont de petite taille (65 mg). Chakravorty [20] présente également un PvT dédié aux thermoplastiques, les échantillons sont annulaires pour atteindre des vitesses de refroidissement élevées.

3.1 Description du moule PvT thermoplastique

Le moule PvT thermoplastique est conçu pour mesurer les propriétés thermophysiques d'un polymère thermoplastique en refroidissement pouvant atteindre jusqu'à 100 °C/min. Sa conception est inspirée du PvT 100 décrit dans le chapitre I, la pression est appliquée par un piston, dont le faible diamètre permet d'atteindre de hautes pressions.

Il est par ailleurs conçu pour que les transferts de chaleur soient essentiellement radiaux dans le polymère. Ainsi, pour refroidir le plus vite possible, nous utiliserons l'inertie thermique du moule. Pour garder la plus grande partie du moule « froid », le refroidissement fonctionne en permanence et la régulation thermique est assurée par le chauffage. Le moule est chauffé par induction, ce qui permet une grande densité de flux. Il devra par ailleurs fonctionner jusqu'à 200 MPa.

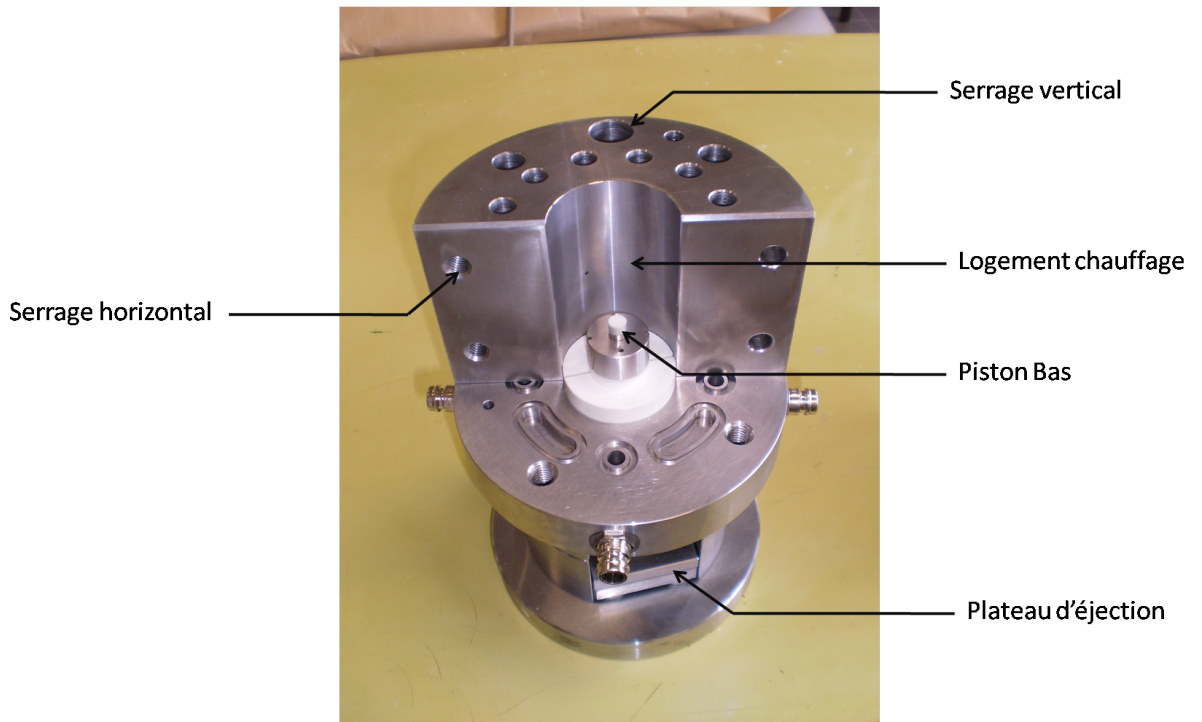


FIGURE 3.1 – Photographie du moule PvT thermoplastique

Le chauffage par induction impose que le moule (figure 3.1) soit usiné dans un acier inoxydable amagnétique. La photographie 3.2 montre le circuit de refroidissement. Quatre arrivées d'eau sont prévues afin d'alimenter en parallèle quatre circuits tout autour de la partie chauffante du moule (figure 3.4). Le chauffage est assuré par une bobine enroulée qui permet un chauffage homogène sur tout l'échantillon.

La cavité moulante du moule PvT thermoplastique est représentée sur la figure 3.3. Elle fait 8 mm de diamètre et est insérée dans l'élément chauffant 3.4. La bobine induite est enroulée tout autour de l'élément chauffant.

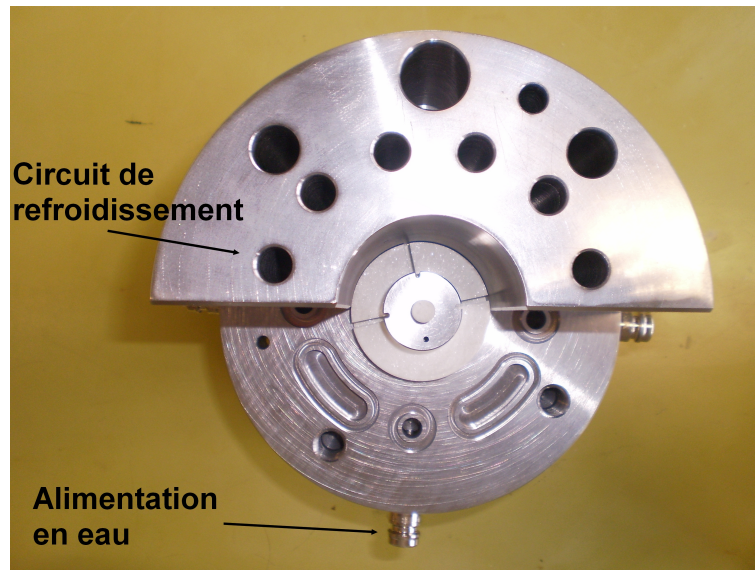


FIGURE 3.2 – Vue de dessus du moule PvT thermoplastique

3.2 Instrumentation du moule PvT

La variation d'épaisseur de l'échantillon est mesurée par un capteur LVDT. Le flux extrait par le moule est mesuré par un capteur de flux radial composé de trois thermocouples gainés de $50\ \mu\text{m}$ disposés à 4 mm de hauteur et à 0.2mm, 2.5mm et 6 mm respectivement de la surface de la cavité. La cavité du moule PvT est également instrumentée par trois autres thermocouples qui permettent de contrôler l'homogénéité de température selon la hauteur de l'échantillon (figure 3.3 et figure 3.5).

Les contraintes thermiques appliquées au moule PvT nécessitent une instrumentation à la fois fine et robuste. Nous avons fait le choix d'utiliser des thermocouples chemisés pour résister aux contraintes thermomécaniques. La photographie 3.5 montre les soudures du capteur de flux.

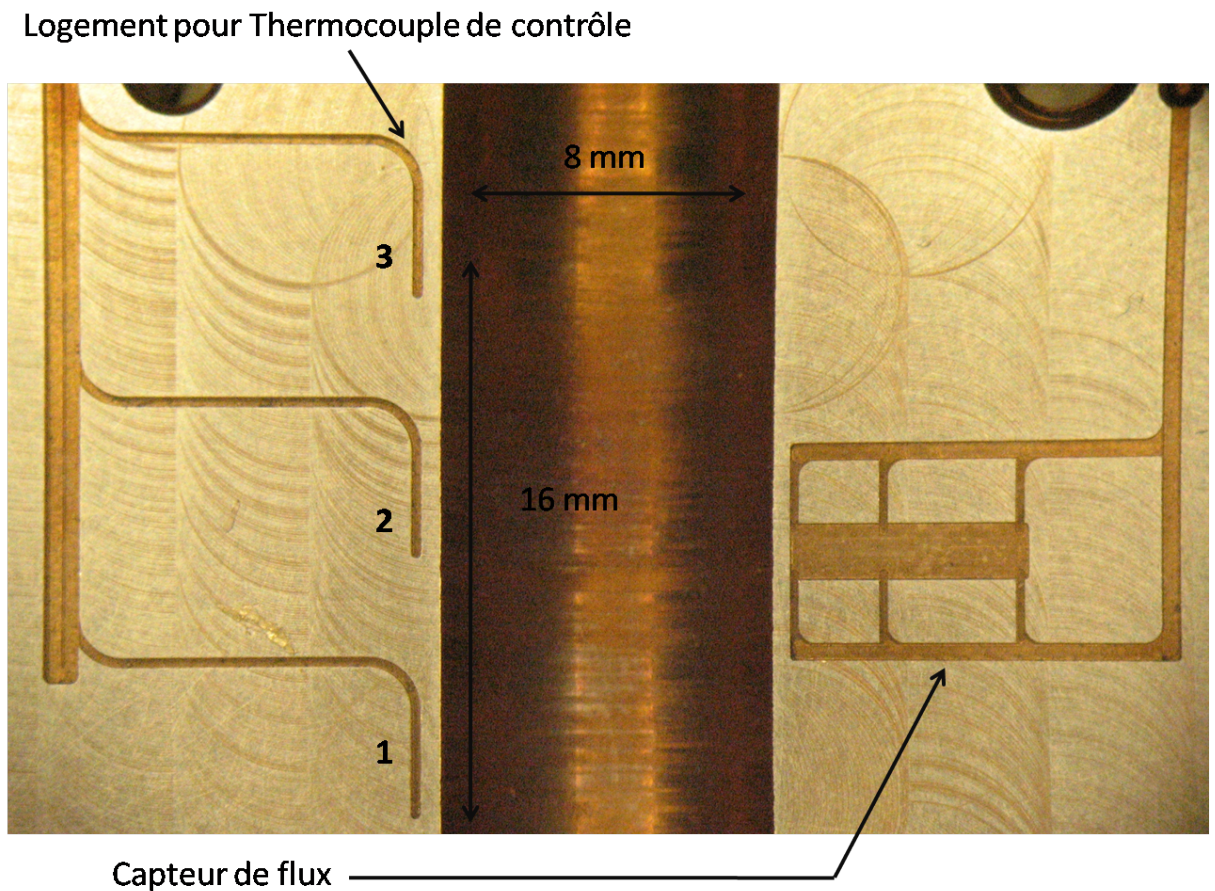


FIGURE 3.3 – Cavité moulante du PvT thermoplastique non instrumentée

3.3 Analyse des transferts de chaleur dans le moule PvT thermoplastique

La figure 3.6 représente une coupe transversale du moule PvT. Le schéma est axi-symétrique d'une part, d'autre part seule la partie supérieure du moule est représentée. Cette géométrie permet de limiter les pertes thermiques par le haut et le bas du moule. L'isolant céramique est un isolant thermique dont le coefficient de dilatation thermique est semblable à celui de l'acier utilisé.

Le tableau 3.1 ci dessous récapitule les caractéristiques thermiques des matériaux du moule PvT.

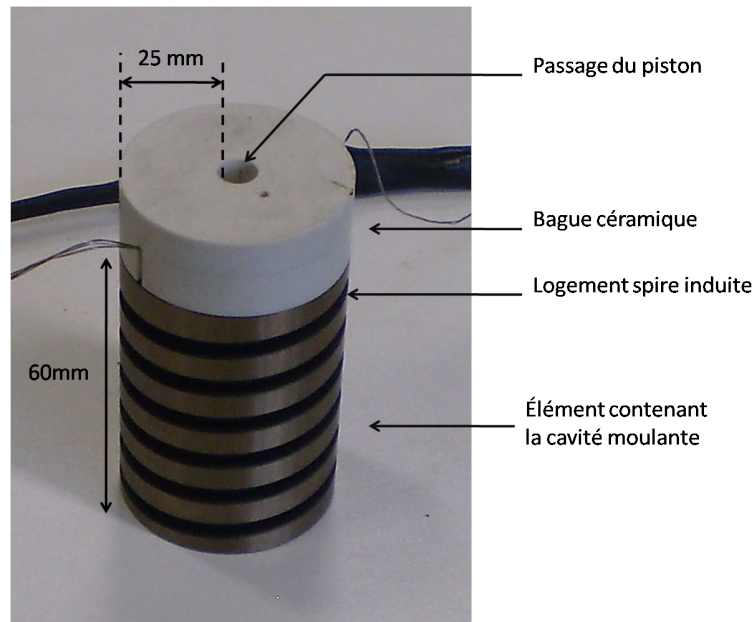


FIGURE 3.4 – Photographie de l'élément chauffant

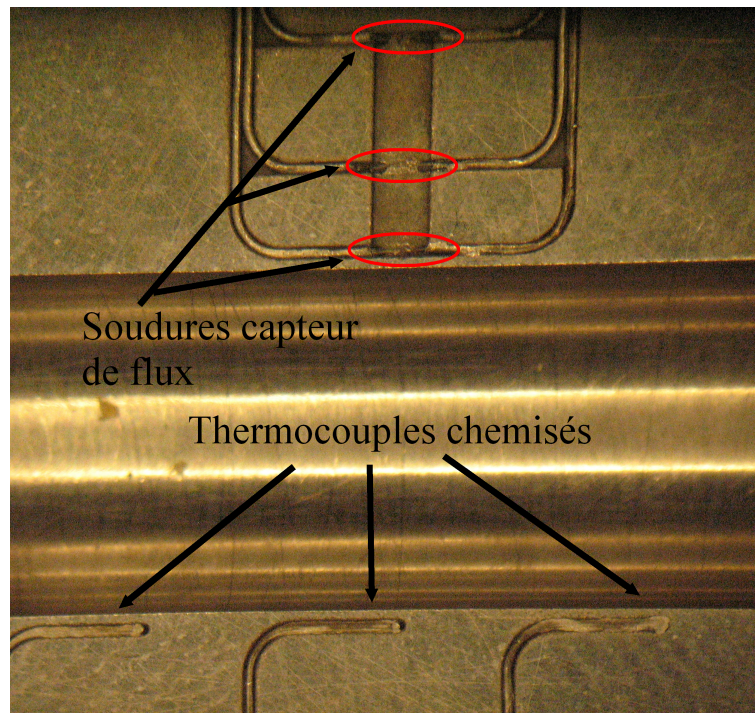


FIGURE 3.5 – Cavité moulante instrumentée du PvT thermoplastique

3.3.1 Etude du chauffage

Lors du chauffage, l'écoulement d'eau est maintenu. L'eau s'écoule à 20° C avec un coefficient d'échange de $10^4 W/m^2.K$ estimé à partir de la corrélation de Reynolds-Colburn : $Nu = 0.023.Pr^{1/3}.Re^{4/5}$ où Nu désigne le nombre de Nusselt et Re désigne le nombre de Reynolds. La convection avec l'air ambiant est prise en compte via un coefficient d'échange de $10 W/m^2.K$ et de l'air à 20°C. Pour chauffer à 400°C, on impose un flux surfacique à la frontière des logements des inducteurs (figure 3.6) de $600 kW/m^2$ avec une efficacité de 100% sur la face intérieure et une efficacité de 80% sur la face orientée vers l'extérieur du moule. On impose par ailleurs une résistance thermique de contact entre le piston et les isolants céramique $r6$ et $r12$ de la figure 3.6, elle correspond à une lame d'air de $500\mu m$ d'épaisseur, elle vaut donc $rt_{C_{piston-ceramique}} = 2.08.10^{-2}[K.m^2/W]$.

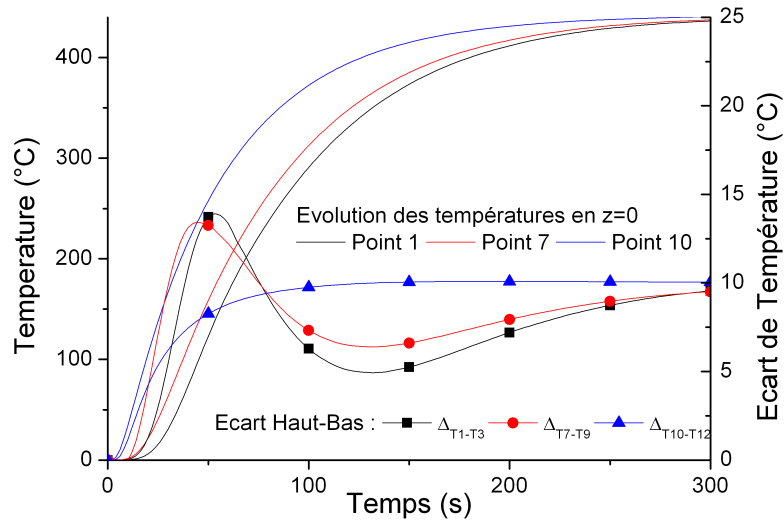


FIGURE 3.7 – Comparaison des températures dans l'échantillon lors du chauffage

La figure 3.7 présente l'évolution de la température dans l'échantillon lors du chauffage. Dans ces conditions, l'échantillon passe de 0 ° C à 400 ° C en 200 secondes. On observe un écart de 10°C entre le centre de l'échantillon et le haut (en contact avec le piston) pour un chauffage à 400°C.

3.3.2 Etude du refroidissement

Le PvT est conçu pour fonctionner en refroidissement. Le PvT doit répondre à plusieurs critères : il doit refroidir à haute vitesse et les transferts de chaleur lors du

refroidissement doivent être orientés principalement suivant le rayon de l'échantillon. La figure 3.8 permet de contrôler le sens des transferts de chaleur et la figure 3.9 permet de vérifier l'homogénéité de l'échantillon et la vitesse de refroidissement. Sur la figure 3.8, les flux radial et transversal représentent le flux selon l'axe r et le flux suivant z respectivement. D'autre part, le flux est pris positif en sortant de l'échantillon. A travers cette figure, on observe que le flux passe majoritairement par la paroi latérale de la cavité, sa composante suivant l'axe z n'est pas négligeable au début du refroidissement, mais le devient ensuite.

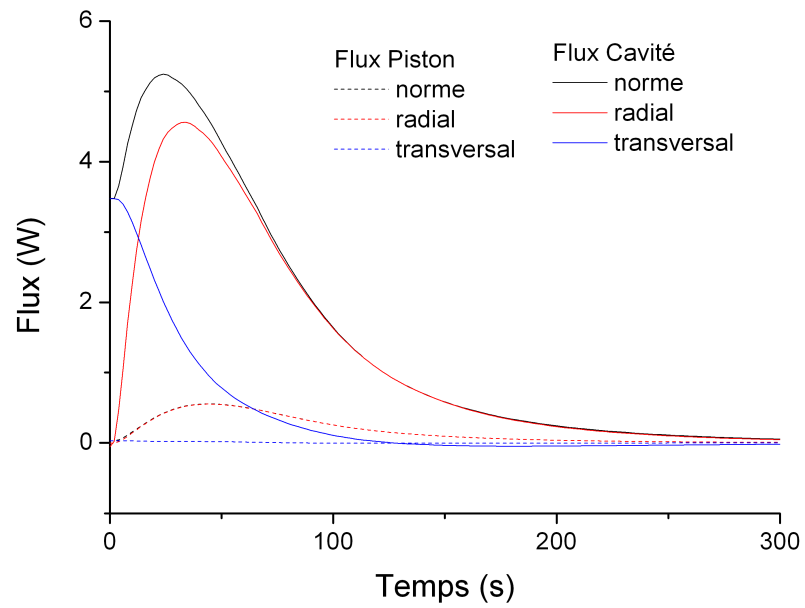


FIGURE 3.8 – Comparaison du flux passant par le piston et par la cavité lors du refroidissement

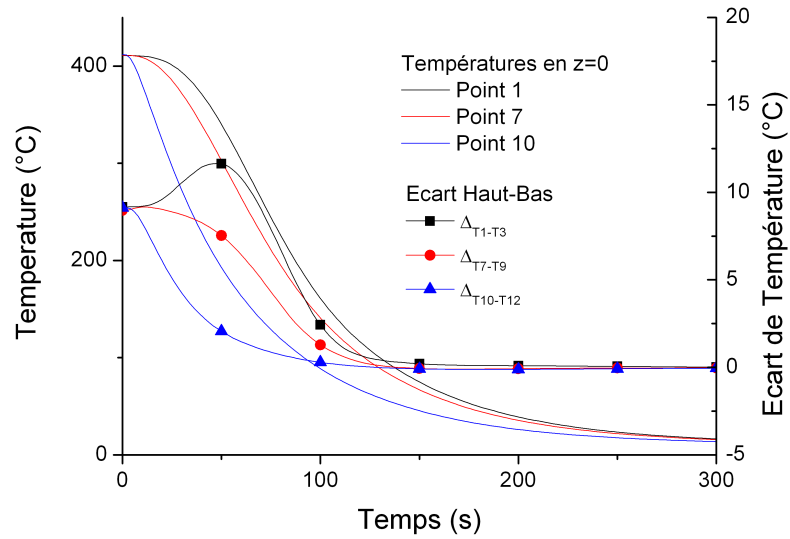


FIGURE 3.9 – Comparaison des températures dans l'échantillon lors du refroidissement

On observe enfin sur la figure 3.10 que le gradient de température est très important entre les point 2 et 3.

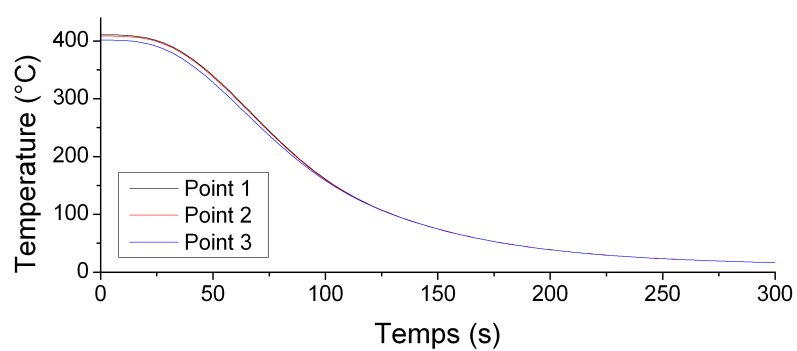


FIGURE 3.10 – Evolution des températures en $r=0$ en fonction du temps pendant le refroidissement

Comparaison entre la mesure et la simulation

Afin de valider la conception du moule expérimental, nous avons effectué un chauffage et un refroidissement en absence de polymère. La figure 3.11 présente l'évolution de la température en phase de chauffage jusqu'à 300°C. Les deux thermocouples sont en paroi de cavité moulante (cf figure 3.3) : thermocouple 2 à $z = 8mm$ et thermocouple 3 à $z = 16mm$. Pendant la phase de chauffage, on observe un écart maximum de 5 K, une fois le régime permanent atteint, il y a un écart très acceptable et constant de 0.5 K entre les deux thermocouples.

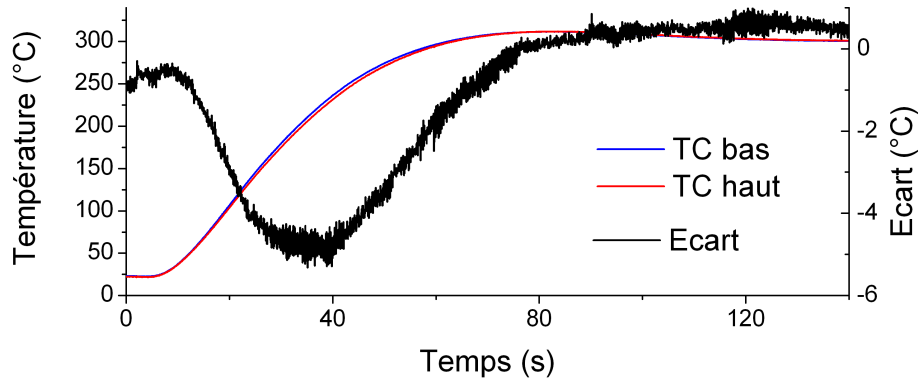


FIGURE 3.11 – Evolution de la température pendant le chauffage à 300°C

La figure 3.12 représente l'évolution de la température des thermocouples 2 et 3 à la paroi de la cavité moulante. Le moule est initialement à 300°C, puis refroidi brutalement (sans régulation). En rouge et bleu sont respectivement tracées les températures expérimentales et numériques. On constate qu'il y a un excellent accord entre les deux ; le tracé du résidu montre un écart de 9K sur une amplitude de 250K. ΔT_{exp} représente l'écart de mesure entre le haut et le bas de la cavité moulante, ΔT_{num} représente quant à lui l'écart de température issu de la simulation numérique. On voit ainsi que la température est homogène sur la hauteur de la cavité moulante. On observe par ailleurs un accord très raisonnable entre ΔT_{num} et ΔT_{exp} .

Les vitesses de refroidissement expérimentales et issues de la simulation à $z = 8mm$ (thermocouple 2) sont tracées sur la figure 3.13 et la figure 3.14. On observe un excellent accord entre la simulation et l'expérience ; la vitesse de refroidissement atteint 4 K/s après 20 secondes (le temps nécessaire pour vaincre l'inertie thermique du moule). Le moule passe ainsi de 300°C à 50°C en 180 s. L'ensemble de ces résultats nous permet de

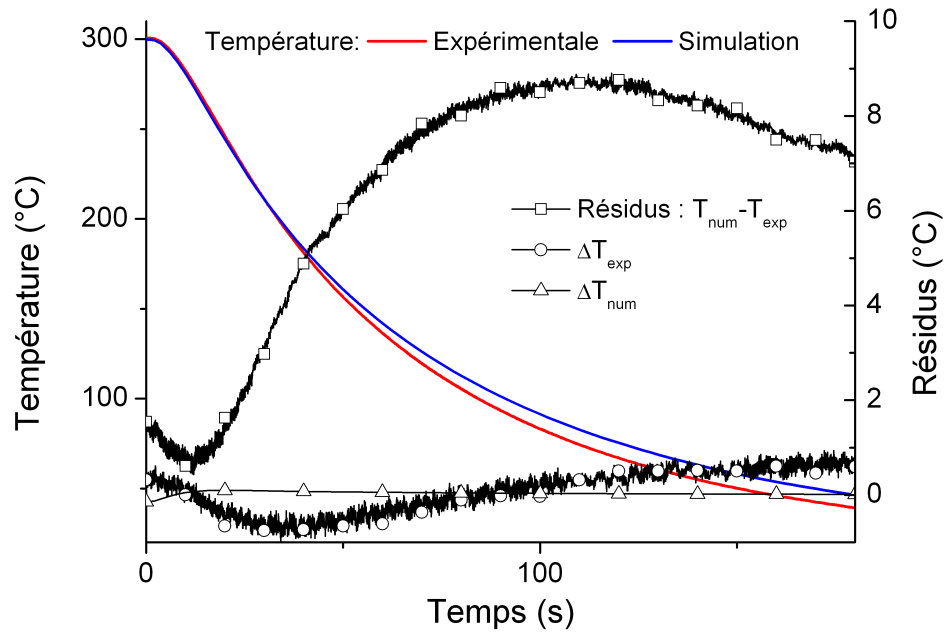


FIGURE 3.12 – Refroidissement du PvT thermoplastique en l'absence de polymère

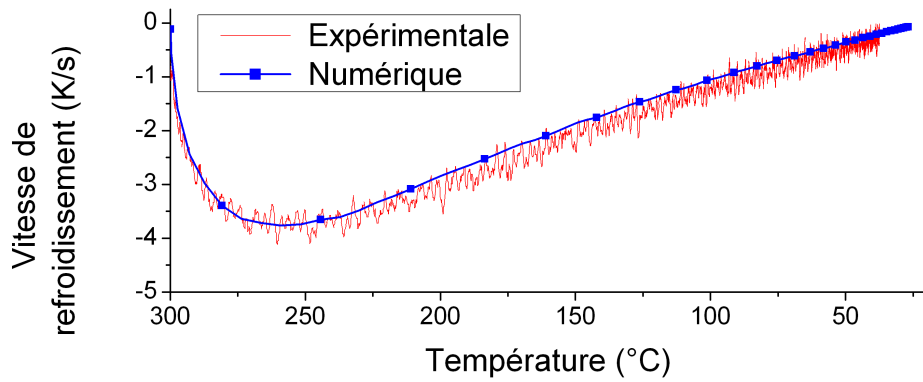


FIGURE 3.13 – Evolution de la vitesse de refroidissement en fonction de la température

valider la conception du moule et de procéder aux premiers tests avec du polypropylène HV252.

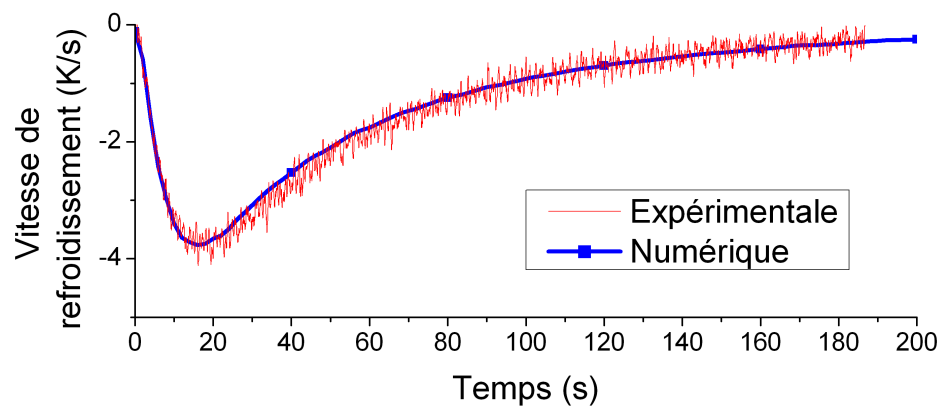


FIGURE 3.14 – Evolution de la vitesse de refroidissement en fonction du temps

3.4 Mesure du Volume spécifique

3.4.1 Protocole expérimental et mesures du volume spécifique

Méthodologie

Le volume spécifique du polypropylène HV252 sous haute pression a été mesuré suivant la méthodologie décrite par Luyé *et al* [62] sur le PvT100 dans le but de valider la conception de l'appareil. Afin de réduire les gradients de température suivant le rayon du polymère, il est refroidi à basse vitesse (2K par minute).

Nous plaçons une pastille de téflon de part et d'autre de l'échantillon de polymère. Ces pastilles servent à isoler thermiquement le polymère du piston, à minimiser les fuites de matière et aussi à suivre la déformation du polymère. Le tableau 3.2 suivant récapitule le protocole expérimental de la mesure du volume spécifique :

Mise en place de la pastille inférieure en PTFE
Mise en place des granulés de polymère
Chauffage à 250°C
Isotherme pendant 20 minutes pour faire fondre le polymère
Refroidissement à 100 K/min
Mise en place de la pastille supérieure en PTFE
Chauffage à 250°C
Isotherme pendant 6 minutes
Refroidissement à 2 K/min jusqu'à 30°C
Isotherme pendant 5 minutes

TABLE 3.2 – Protocole expérimental pour mesurer le volume spécifique à partir du PvT thermoplastique

La mesure brute obtenue est présentée figure 3.15. Afin de soustraire les dilatations du moule et des pastilles en PTFE, une ligne de base est réalisée. Nous suivons le même protocole avec cette fois une pastille en aluminium dans la cavité (8mm de diamètre et 16mm de hauteur). On calcule ensuite le volume spécifique :

$$V_{polymre} = V_{PTFE+poly} - V_{PTFE+alu} + V_{alu,tho} \quad (3.1)$$

$$V_{alu,tho}(T) = \frac{m_{alu}}{\rho_{alu}} * [1 + c_{dila,alu} \Delta T] \quad (3.2)$$

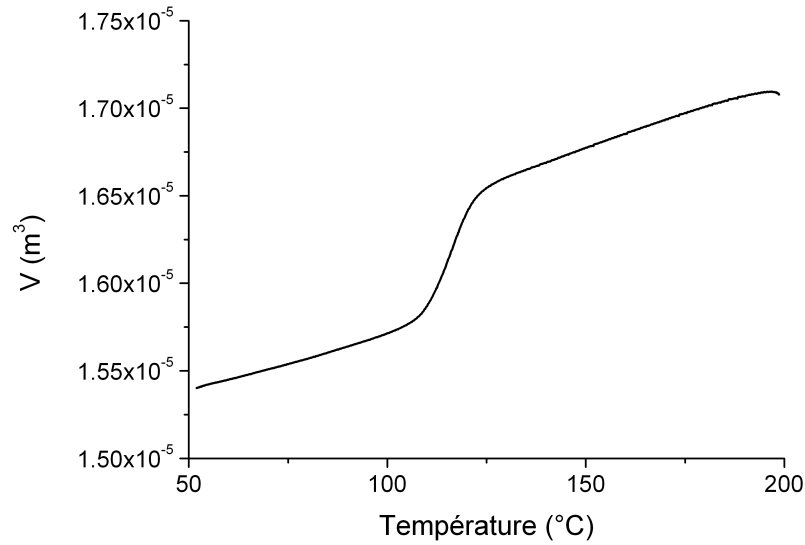


FIGURE 3.15 – Volume de l'ensemble polymère-pastilles mesuré sans recalage

Pour calculer le volume, on estime que la dilatation radiale de la cavité est négligeable devant le volume de la cavité. En effet, compte tenu du montage serré, la cavité ne peut pas se dilater plus que le piston.

$$\delta r = r_{cav} (1 + C_{dila,acier} * 400[K]) \quad (3.3)$$

$$\delta S = \pi (2.r.\delta r + \delta r^2) \quad (3.4)$$

La variation de volume liée à la dilatation du moule ne peut pas dépasser $7.66.10^{-9}m^3$, la cavité mesure $8.04.10^{-7}m^3$. La dilatation radiale de la cavité peut être négligée pour calculer le volume spécifique.

Masse polymère 0.503g
Masse aluminium 2.22g
Coefficient de dilatation volumique Aluminium $c_{dila} = 69 * 10^{-6}[K^{-1}]$
Masse volumique aluminium $\rho_{alu} = 2700[kg/m^3]$ à $20^{\circ}C$

TABLE 3.3 – Propriétés de la pastille d'étalonnage en aluminium

Les données expérimentales recueillies lors de la mesure du volume spécifique sont présentées sur la figure 3.16. On observe que la vitesse de refroidissement mesurée au thermocouple 3 est constante et que la cristallisation du polymère est bien visible entre 3900 secondes et 4500 secondes.

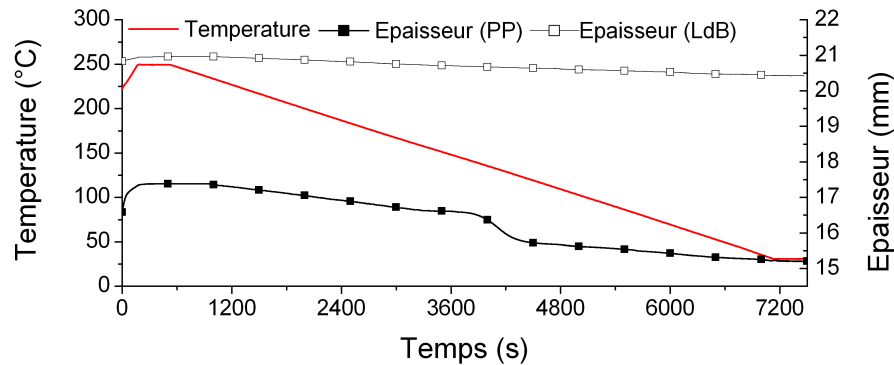


FIGURE 3.16 – Données brutes de la mesure du volume spécifique du polypropylène HV252 à 60 MPa et à 2K/min

Résultats

Nous présentons sur la figure 3.17 la mesure du volume spécifique du HV252 en suivant le protocole détaillé dans le tableau 3.2. On observe un décalage entre les mesures et les valeurs proposées par Luyé *et al* [62], et une différence entre les pentes. Le décalage observé provient de l'incertitude sur le volume initial de polymère dans la cavité qui peut-être causé par :

- Une erreur sur le volume d'aluminium
- Des fuites de polymère
- Des pastilles de PTFE de masse différente

Le volume spécifique est recalé à 20°C (comme précisé dans le premier chapitre) pour être égale au volume spécifique calculé à partir du modèle de Luyé *et al* [62] à 20°C.

La mesure du volume spécifique en refroidissement à plusieurs vitesses de refroidissement (comprise entre 2K/min et 200K/min en paroi du moule PvT) est présentée sur la figure 3.18. On observe que les pentes sont similaires (hors zone de cristallisation) pour les vitesses de refroidissement jusqu'à 50K/min mais qu'il existe un décalage dû au gradient de température radial dans l'échantillon. A plus haute vitesse, la pente est différente à cause du gradient de température qui n'est pas constant.

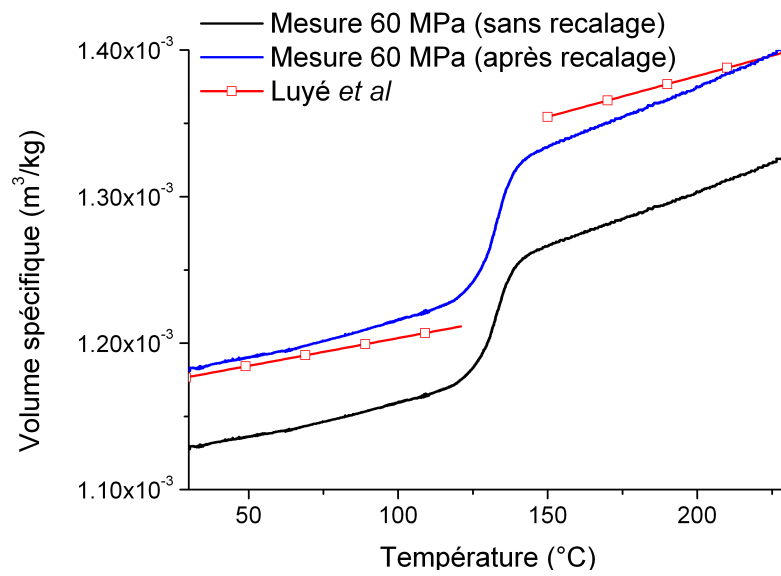


FIGURE 3.17 – Mesure du volume spécifique du polypropylène HV252 à 60MPa et 2K/min

Par ailleurs, la température de paroi à laquelle commence la cristallisation évolue avec la vitesse de refroidissement. L'allure est cohérente avec les mesures présentées par van Drongelen *et al* [93] tracées sur la figure 3.19. Cependant, leurs mesures sont réalisées avec un échantillon annulaire de 75 mg (diamètre intérieur de 20mm, épaisseur de 0.5mm et hauteur de 2.5mm) afin d'avoir un échantillon le plus uniforme en température possible.

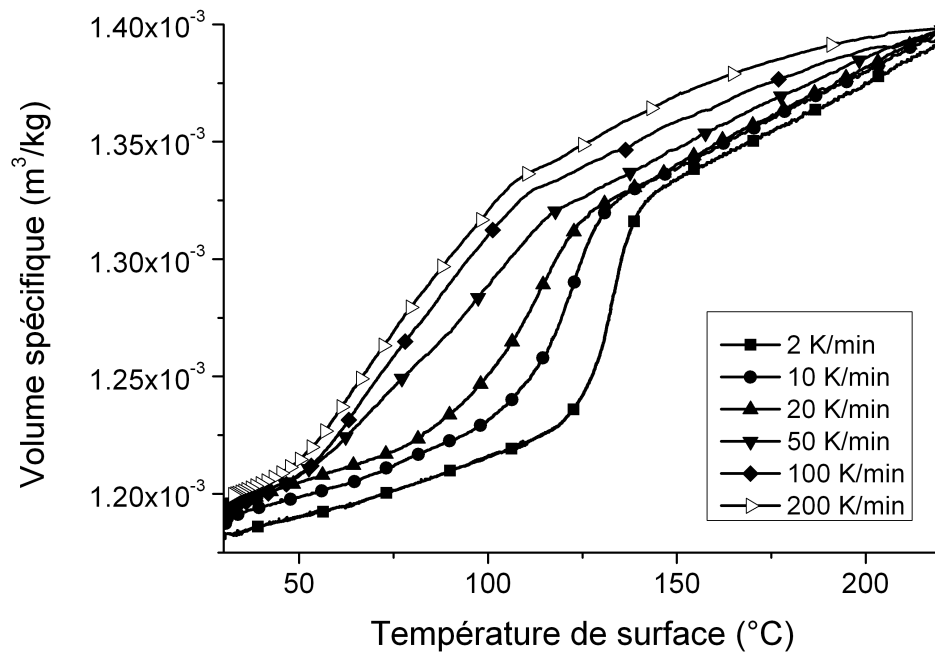


FIGURE 3.18 – Influence de la vitesse de refroidissement sur la mesure du volume spécifique, $P=60$ MPa

Nous représentons sur la figure 3.20 l'évolution du volume spécifique du HV252 à 60MPa et à 80MPa en fonction de la température. Les mesures sont cohérentes avec le modèle de Luyé *et al* [62], on note cependant des pentes différentes en phase amorphe. Par ailleurs, cette figure montre que le polymère cristallise à plus haute température de paroi quand la pression est plus élevée.

A ce stade, nous pouvons valider la conception du dispositif. D'un part, il répond aux contraintes techniques imposées ; d'autre part les mesures effectuées sont proches des mesures de luyé *et al* [62].

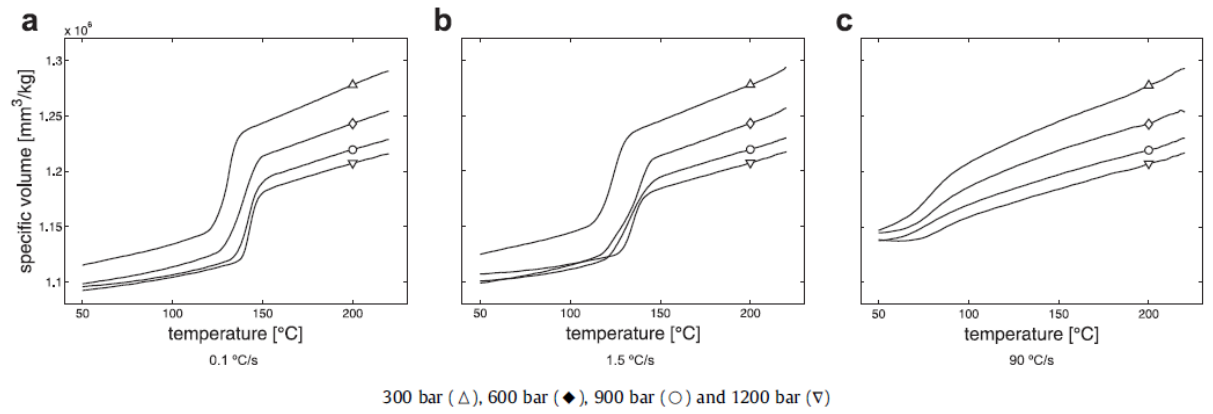


FIGURE 3.19 – Influence de la vitesse de refroidissement [93]

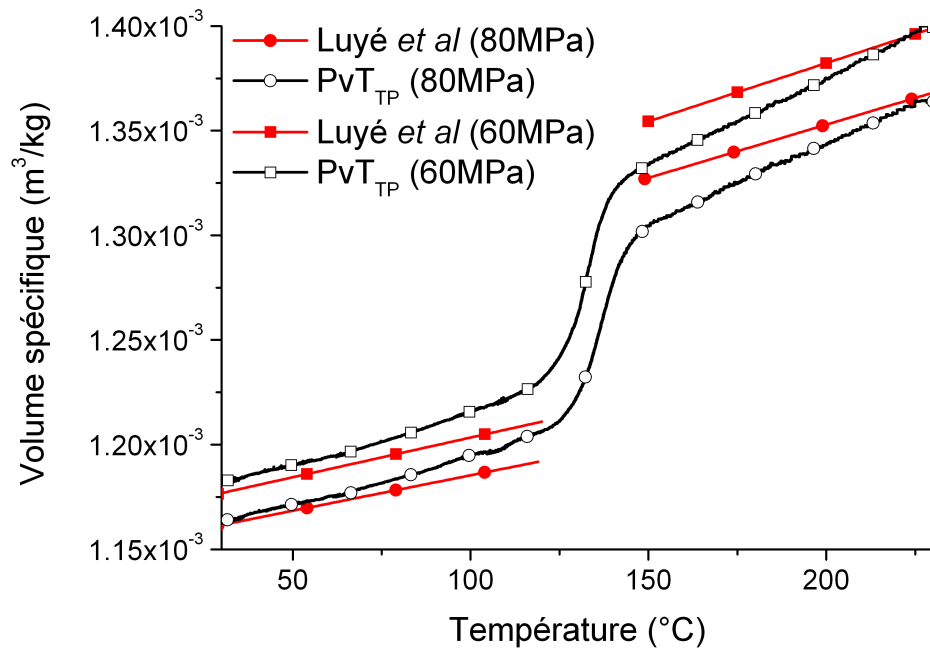


FIGURE 3.20 – Volume spécifique du HV252 à 60 MPa et 80 MPa

3.5 Identification de la cinétique de cristallisation dans le PvT thermoplastique

Le moule PvT a été conçu pour mesurer l'évolution du volume spécifique en fonction de la température et de la pression, mais aussi pour identifier la cinétique de cristallisation à haute vitesse de refroidissement et sous pression. Dans un premier temps, nous présenterons le modèle numérique décrivant les transferts thermiques couplés à la cinétique et la discrétisation des équations, puis nous validerons la méthode inverse d'identification de la cinétique, enfin nous présenterons les résultats expérimentaux.

3.5.1 Modélisation et Discrétisation des transferts de chaleur dans le polymère

Le système d'équations suivant décrit les transferts de chaleur radiaux dans le polymère.

$$\{\rho.Cp(T, \alpha)\} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \lambda(T, \alpha) \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \rho(T, \alpha) \Delta H \frac{\partial \alpha}{\partial t}, \forall r \in]0, L[, \forall t \in]0, t_f[\quad (3.5)$$

$$\frac{\partial \alpha(r, t)}{\partial t} = n \cdot K_{nak}(T) [1 - \alpha(r, t)] \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{1-1/n}, \forall r \in]0, L[, \forall t \in]0, t_f[\quad (3.6)$$

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (3.7)$$

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=L} = q(r = L, t) \quad (3.8)$$

$$T(0, r) = T_{ini}(r) \quad (3.9)$$

L'équation de la chaleur est discrétisée suivant la méthode des volumes finis décrite au chapitre précédent. Nous pouvons ainsi tenir compte comme précédemment des variations volumiques induites par la cristallisation et la dilatation/contraction thermique.

La discrétisation du volume est représentée figure 3.21. Les mailles élémentaires sont toriques et de hauteur δz_i variables. On résout les transferts de chaleur en faisant un bilan d'énergie sur chaque maille, ce qui nous conduit à la même expression que pour les transferts dans le PvT α décrit dans le chapitre précédent. Cependant, les expressions du volume et des surface de passage diffèrent à cause du maillage :

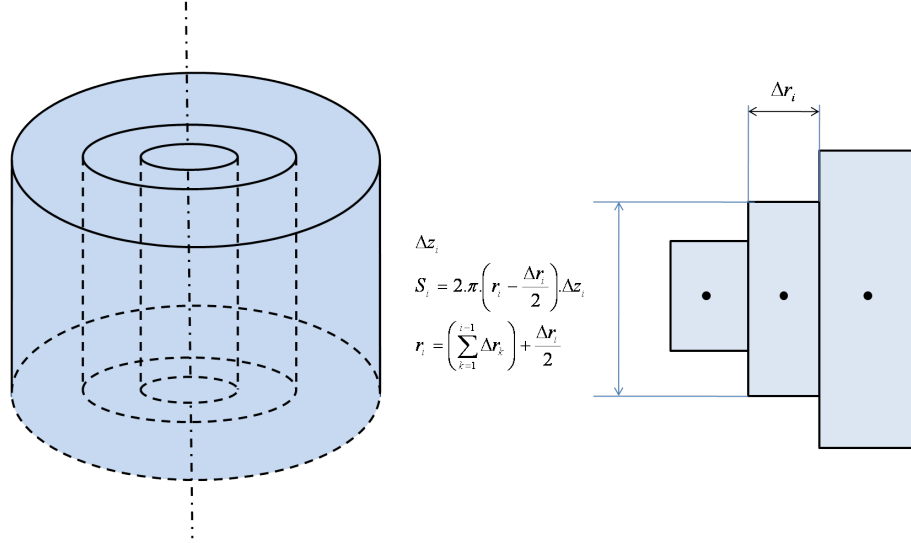


FIGURE 3.21 – Maillage transfers de chaleur radiaux

$$S_{tore,i} = \pi * r_i * \Delta r_i \quad (3.10)$$

$$S_{ouest,i} = 2\pi \left(r_i - \frac{\delta r_i}{2} \right) \quad (3.11)$$

$$S_{est,i} = 2\pi \left(r_i + \frac{\delta r_i}{2} \right) \quad (3.12)$$

$$V_i = S_{tore,i} * \Delta z_i \quad (3.13)$$

3.5.2 Présentation de la méthode et validation numérique

Pour valider la méthodologie d'identification de la cinétique de cristallisation à partir du PvT thermoplastique, nous testons numériquement la méthode. La température de paroi de l'expérience numérique et le volume de polymère sont représentés sur la figure 3.22. La méthodologie est similaire à celle présentée plus tôt pour l'identification avec le PvT α . Nous utilisons les propriétés thermiques du polypropylène HV252 car c'est ce matériau qui sera utilisé pour la validation expérimentale.

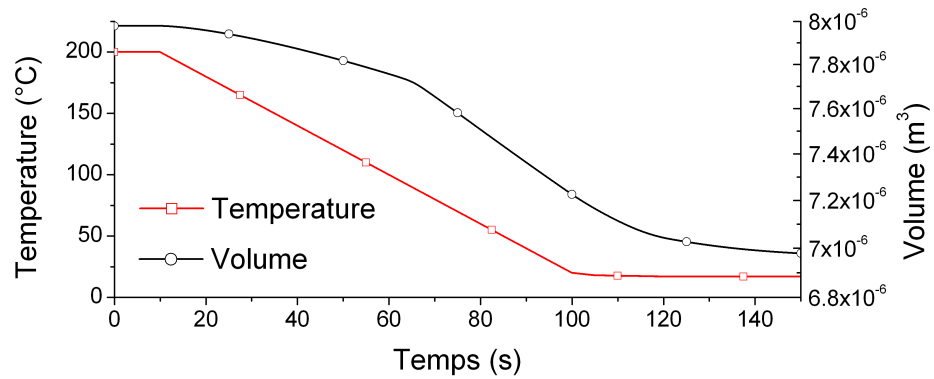


FIGURE 3.22 – Condition limite et volume de l'expérience numérique pour l'identification de la cinétique à partir du PvT thermoplastique

Nous simulons sur la figure 3.22 un refroidissement brutal à 2K/s dans le moule PvT avec la cinétique de cristallisation du polypropylène HV252 à 5 MPa. Nous choisissons 5MPa pour conserver un pas de temps grand et éviter une cristallisation trop rapide. Les paramètres de l'expérience numérique sont récapitulés dans le tableau 3.4. Notons que les données de l'expérience numérique sont bruitées artificiellement.

Avant de chercher à identifier des propriétés, l'analyse de sensibilité est indispensable. La sensibilité réduite s'exprime par :

$$X_{vol}(K_i) = \lim_{\delta K \rightarrow 0} \frac{V(K_i + \delta K) - V(K_i)}{\delta K} * K_i \quad (3.14)$$

Dans un premier temps, la sensibilité du volume aux paramètres cinétiques sans bruite les données d'entrée est tracée sur la figure 3.23. Le volume n'est sensible qu'aux paramètres de K_{107} à K_{87} . Par ailleurs, on constate que le volume n'est sensible à la cristallisation qu'une fois que celui-ci a diminué de 20%, ce qui signifie que le début

Masse	5.6 g
Rayon	0.004 m
Coefficient d'échange	2000 $W/m^2.K$
Nombre de Mailles	80
Pas de temps	0.01 s
Bruit de mesure thermocouple	0.05°C
Bruit de mesure capteur de déplacement	1 μ m

TABLE 3.4 – Paramètres de l'expérience numérique pour l'identification de la cinétique de cristallisation dans le PvT thermoplastique

est lié à la contraction thermique. La sensibilité tend vers zéro brusquement à la fin du refroidissement quand la variation de volume totale atteint 90%, indiquant que la cristallisation est terminée.

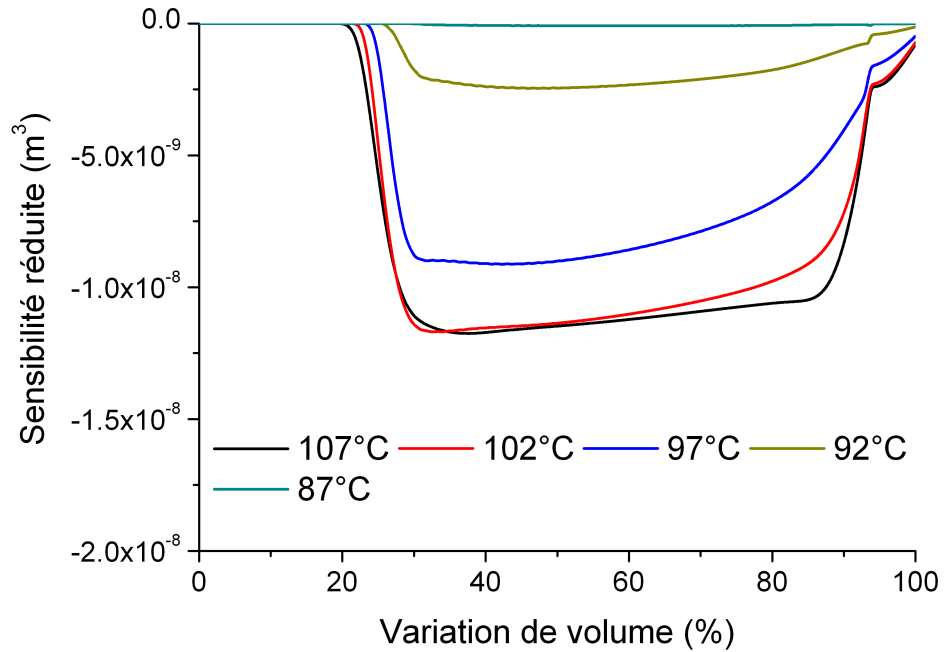


FIGURE 3.23 – Sensibilité réduite du volume à la cristallisation (sans bruit de mesure)

En bruitant les conditions limite de température, on observe sur la figure 3.24 que les courbes de sensibilités évoluent. Contrairement à la figure 3.23, on observe sur la figure 3.24 que la sensibilité du volume n'est pas nulle au début du refroidissement ; cependant la hiérarchie reste la même entre les différents paramètres : $X_{K_{102}} \approx X_{K_{107}} > X_{K_{97}} > X_{K_{92}} > X_{K_{87}}$. Enfin, la sensibilité chute également quand la variation de volume atteint

90%.

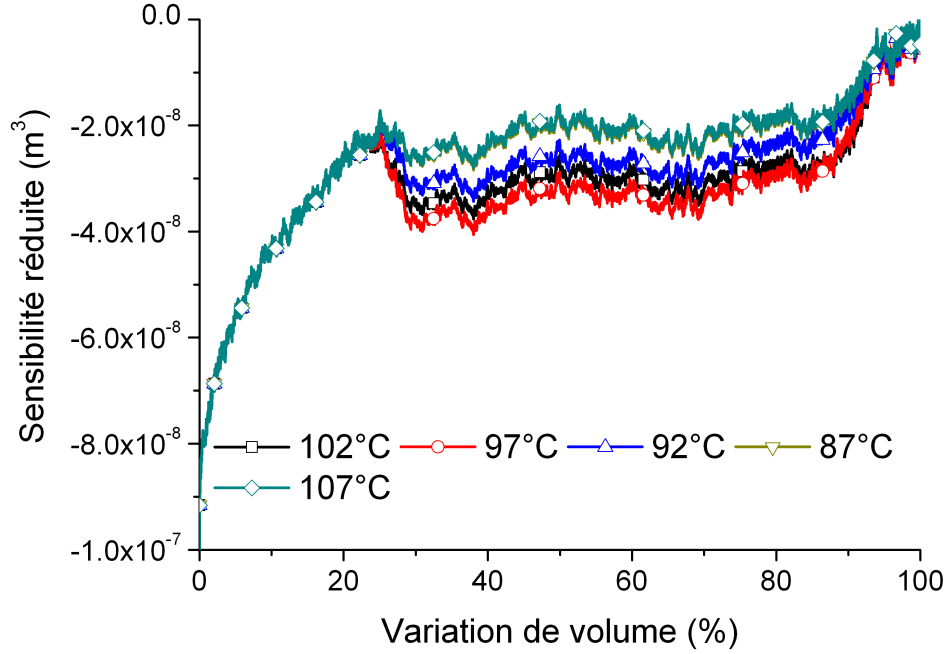


FIGURE 3.24 – Sensibilité réduite du volume à la cinétique de cristallisation

Les paramètres sont identifiés à partir de la méthode du gradient conjugué en utilisant le même algorithme que dans le chapitre précédent, le critère de minimisation est le volume total de polymère. La figure 3.25 présente en rouge la cinétique imposée lors de l'expérience numérique, ainsi que la cinétique identifiée et le vecteur initial qui représente le vecteur de la première itération de l'algorithme de minimisation.

La matrice de corrélation (eq.3.15) montre que les paramètres sont assez fortement corrélés, cependant l'erreur associée à la mesure reste assez faible pour K_{102} , K_{97} et K_{92} . On remarque qu'il y a un bon accord entre les valeurs imposées et les valeurs identifiées.

$$\begin{pmatrix} K_{107} & K_{102} & K_{97} & K_{92} & K_{87} & \\ 1 & -0.65 & -0.17 & 0.16 & 0.1 & K_{107} \\ & 1 & -0.39 & 0.41 & -0.39 & K_{102} \\ & & 1 & -0.93 & 0.89 & K_{97} \\ & & & 1 & -0.96 & K_{92} \\ & & & & 1 & K_{87} \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

La reconstruction du volume pendant le refroidissement est représentée sur la figure 3.26. On observe sur cette figure qu'il y a un excellent accord entre le volume issu de

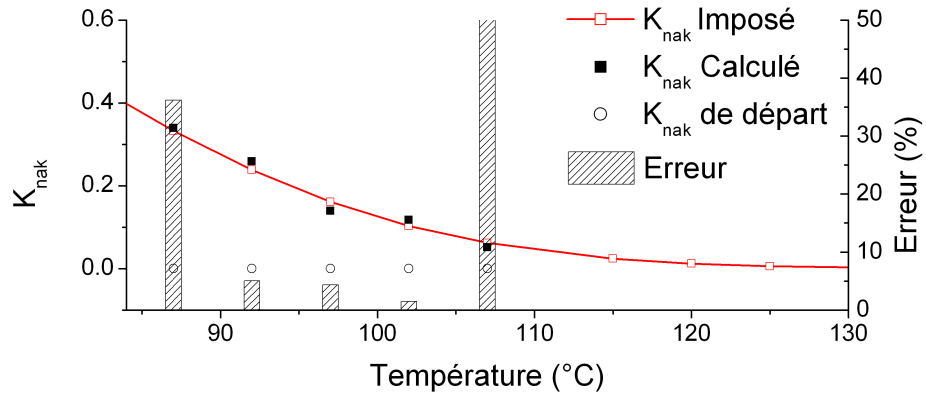


FIGURE 3.25 – Paramètres cinétiques identifiés et l'erreur asocée

l'expérience numérique et celui issu de la reconstruction. En effet, le résidu (en %) tracé montre que l'écart n'excède pas 0.5%.

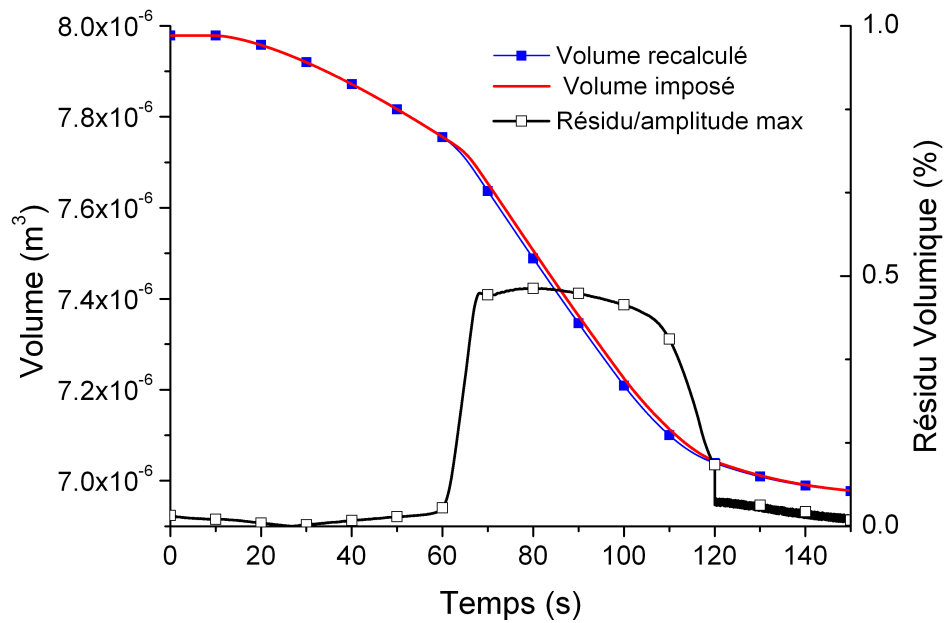


FIGURE 3.26 – Comparaison du volume de l'expérience numérique et du volume calculé à partir de la cinétique identifiée

L'évolution du critère est tracée sur la figure 3.27. La méthode converge assez vite vers un minimum, cependant, une fois ce minimum atteint le critère diverge. Le problème provient probablement de la profondeur de descente trop grande.

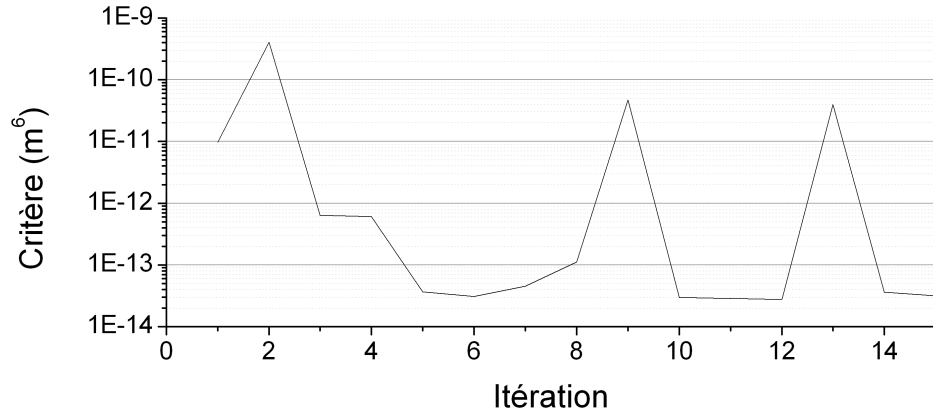


FIGURE 3.27 – Evolution du critère lors de l'identification de la cinétique de cristallisation (étude numérique du PvT thermoplastique)

3.5.3 Identification de la cinétique de cristallisation du polypropylène HV252 à 60MPa

Pour valider la méthodologie, la cinétique de cristallisation est identifiée sur le polypropylène HV252 à 60 MPa. Les mesures sont faites à plusieurs vitesses de refroidissement pour balayer la zone de cristallisation accessible (20K/min, 50K/min, 100K/min et 200K/min), cependant nous ne détaillons que l'identification à 100 K/min. Le calcul de sensibilité est présenté sur la figure 3.28 pour les paramètres K_{118} à K_{98} . Aux températures supérieures, la cristallisation n'a pas encore débuté, et en dessous la cristallisation est finie.

La matrice de corrélation (eq : 3.16) est calculée à partir des sensibilités. Les paramètres sont corrélés entre eux, comme dans le cas de l'identification avec le PvT α . Le volume est une information globale, ce qui peut expliquer la forte corrélation entre les paramètres à identifier.

$$\begin{pmatrix} K_{127} & K_{114} & K_{98} & K/K \\ 1 & -0.82 & 0.74 & K_{127} \\ & 1 & -0.28 & K_{114} \\ & & 1 & K_{98} \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

L'erreur liée à la méthode d'identification est présentée sur la figure 3.29. Compte tenu de la matrice de corrélation et du calcul d'erreur, nous n'identifions que les paramètres K_{127} et K_{114} . Le paramètre K_{127} est corrélé avec les deux autres paramètres.

Nous avons représenté sur les figures 3.30 et 3.31 l'évolution de la température, du

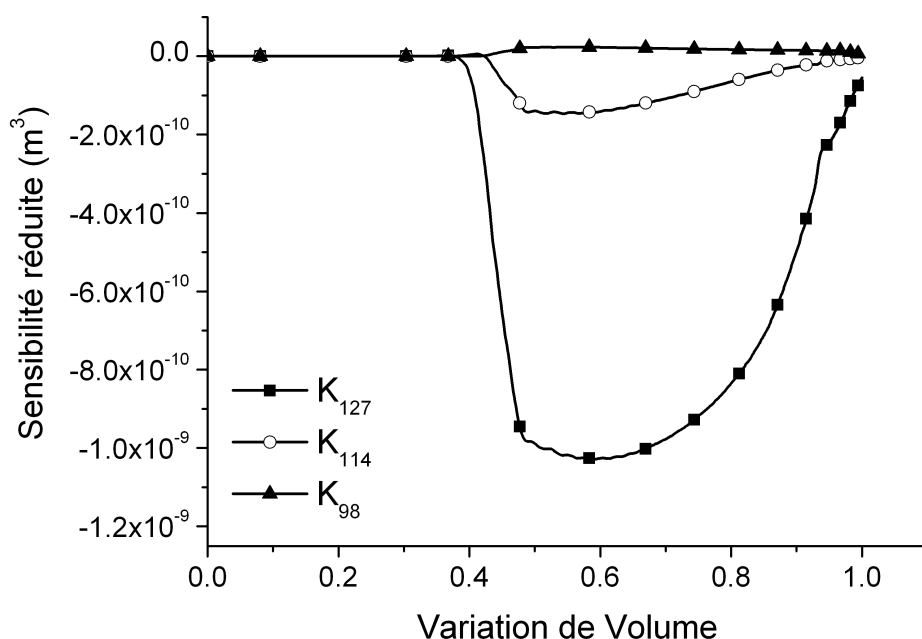


FIGURE 3.28 – Sensibilité de la variation de volume aux paramètres cinétiques lors du refroidissement à 100K/min et à 60 MPa

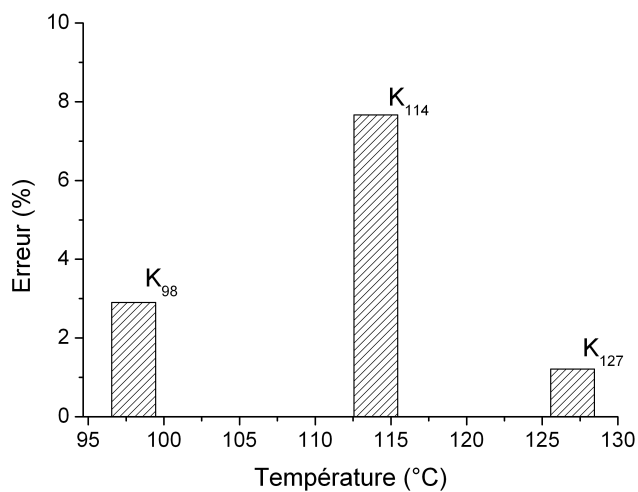


FIGURE 3.29 – Erreur associée à l'estimation des paramètres cinétiques à 100K/min par méthode inverse

volume et de la cristallinité relative du polymère pendant le refroidissement. L'évolution du volume mesuré et celle du volume calculé après l'identification sont très proches ;

par ailleurs l'avancement de la cristallisation encadre très bien le changement de pente du volume. D'autre part, on observe que la cristallisation commence en surface à 120°C et se termine à 90°C ; à cœur le polymère cristallise entre 130°C et 100°C. Par ailleurs, on observe sur la figure 3.31 qu'il y a 80 °C d'écart entre le cœur du polymère et la surface.

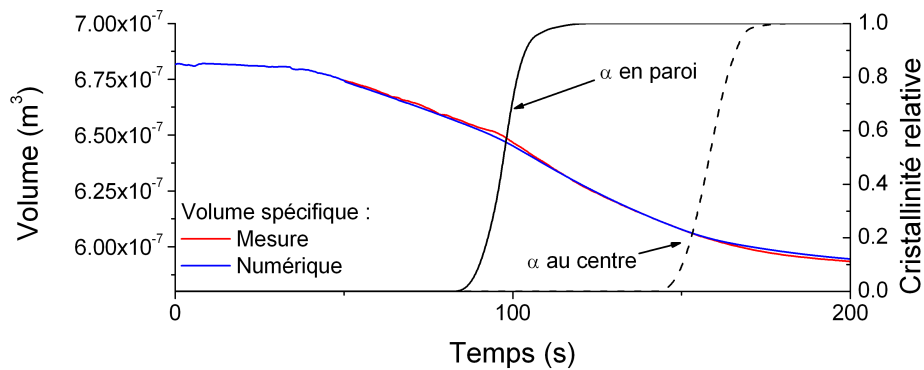


FIGURE 3.30 – Evolution du volume et de la cristallinité relative du polypropylène HV252 en refroidissement à 100K/min et 60 MPa

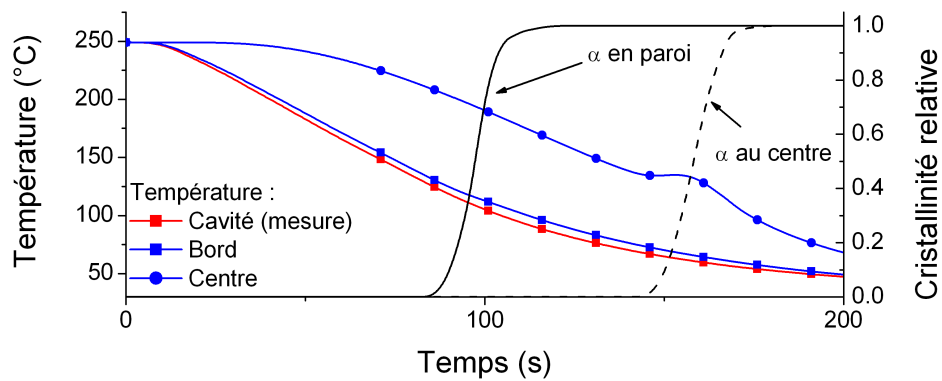


FIGURE 3.31 – Evolution de la température et de la cristallinité relative du polypropylène en refroidissement à 100K/min et 60 MPa

La figure 3.32 montre que la pression n'est pas constante dans la cavité pendant le refroidissement du polymère. Elle chute progressivement de 60MPa à 56MPa dès le début du refroidissement, puis on observe une deuxième chute liée à la cristallisation de 56 MPa à 53 MPa. Pour la suite, le système de régulation de la pression dans la cavité moulante devra être amélioré car la pression n'est pas constante pendant la cristallisa-

tion.

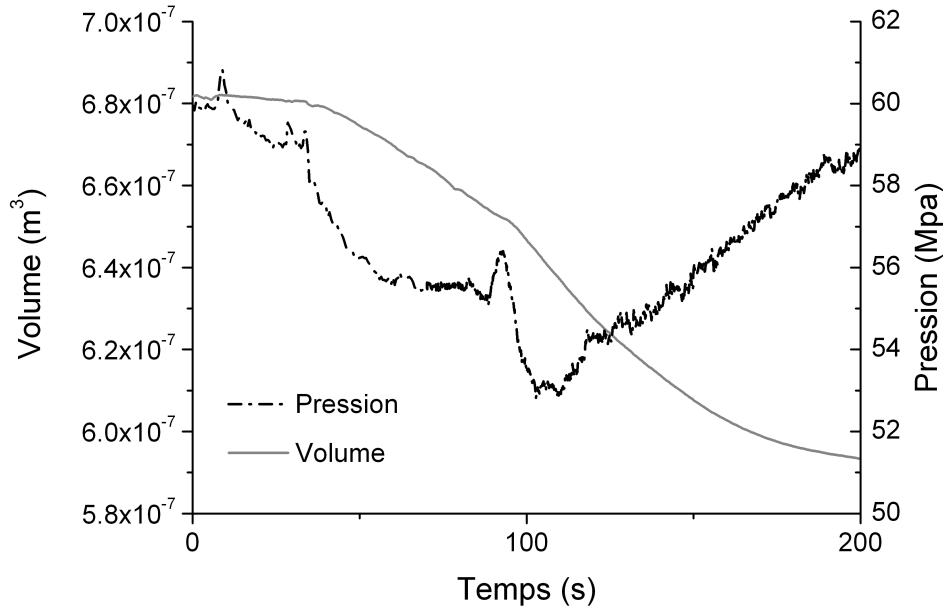


FIGURE 3.32 – Evolution de la pression pendant la cristallisation à 100K/min

Les valeurs de K_{nak} identifiées aux quatre vitesses de refroidissement sont tracées sur la figure 3.33. Nous traçons également sur cette figure la fonction cinétique proposée par Koscher [46]. Nous identifions les paramètres cinétiques entre 130°C et 110°C. En dehors de cette gamme de températures les résultats ne sont pas cohérents.

On observe une excellente reproductibilité d'une expérience sur l'autre et un excellent accord entre nos mesures et celles issues de la littérature. Nous confirmons ainsi que la prise en compte de la pression influence la cinétique de cristallisation qui est prise à travers une évolution de la température de fusion dans le modèle. L'approche de Koscher et Fulchiron se trouve une nouvelle fois confortée.

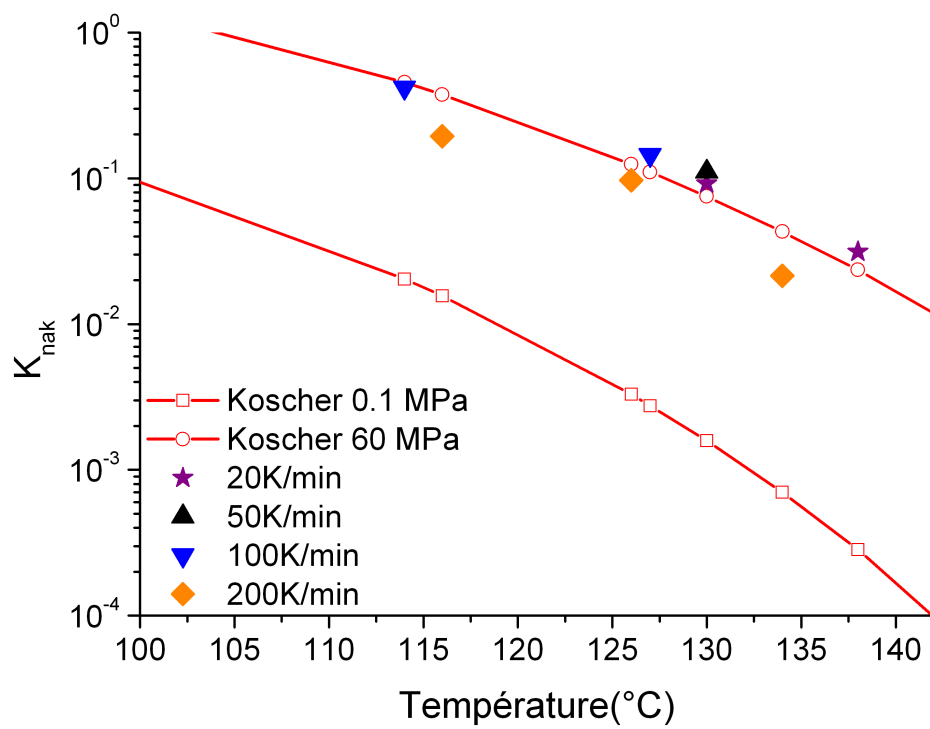


FIGURE 3.33 – Evolution de K_{nak} mesuré en fonction de la température à 60MPa

3.6 Mesure de la conductivité thermique

Nous avons montré dans le chapitre précédent à travers une étude numérique et une validation expérimentale que la conductivité thermique peut être estimée par méthode inverse en minimisant une fonctionnelle basée sur la variation de volume du polymère. Ceci est rendu possible car le volume spécifique dépend de la température, et que le champ de température dépend de la conductivité thermique. Nous avons cependant observé que la mesure est délicate et que la conductivité est extrêmement sensible à la variation de volume.

Nous identifions ici la conductivité thermique du polypropylène HV252 en phase amorphe à 50K/min et à 60 MPa. L'évolution de la température de paroi et du volume du polymère sont tracées sur la figure 3.34. On observe que le polymère se contracte linéairement, ce qui signifie que la température moyenne décroît linéairement et donc que nous sommes en régime glissant.

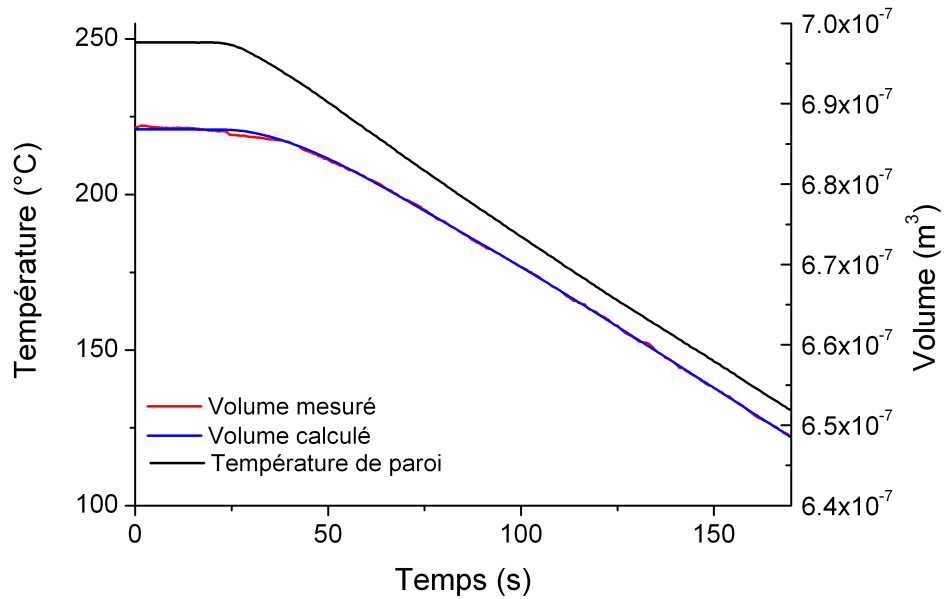


FIGURE 3.34 – Evolutions de la température de paroi et du volume du polymère amorphe en refroidissement à 50K/min

Nous représentons la sensibilité réduite de la variation de volume à la conductivité thermique à plusieurs températures sur la figure 3.35. Le volume est bien sensible à la conductivité thermique sur une large gamme de température.

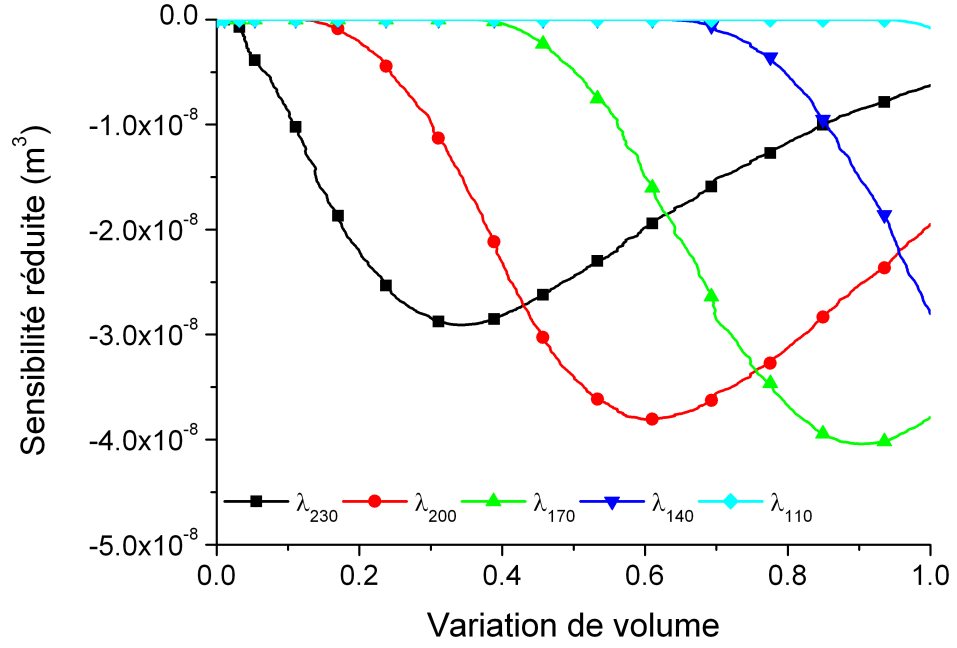


FIGURE 3.35 – Etude de sensibilité du volume du polymère à la conductivité thermique en refroidissement à 50K/min et 60 MPa

La matrice de corrélation est représentée eq.3.17. Les paramètres sont assez corrélés à cause du fort gradient de température dans l'échantillon.

$$\begin{pmatrix} \lambda_{230} & \lambda_{200} & \lambda_{170} & \lambda_{140} & \lambda_{110} & \\ 1 & -0.8 & -0.50 & 0.28 & 0.12 & \lambda_{230} \\ & 1 & -0.81 & 0.51 & -0.23 & \lambda_{200} \\ & & 1 & -0.82 & 0.41 & \lambda_{170} \\ & & & 1 & -0.69 & \lambda_{140} \\ & & & & 1 & \lambda_{110} \end{pmatrix} \quad (3.17)$$

La conductivité thermique identifiée et l'erreur associée à l'identification sont représentées sur la figure 3.36. Nous constatons que ces valeurs sont très cohérentes avec celles obtenues précédemment (cf figure 2.23). D'autre part, nous devons souligner que cette mesure est réalisée à 60MPa, et ne confirme pas la dépendance de la conductivité thermique proposée par Dawson *et al* [24] et Eiermann [30]. Enfin, notons que l'erreur liée à l'identification par méthode inverse de l'ordre de 1% ou moins.

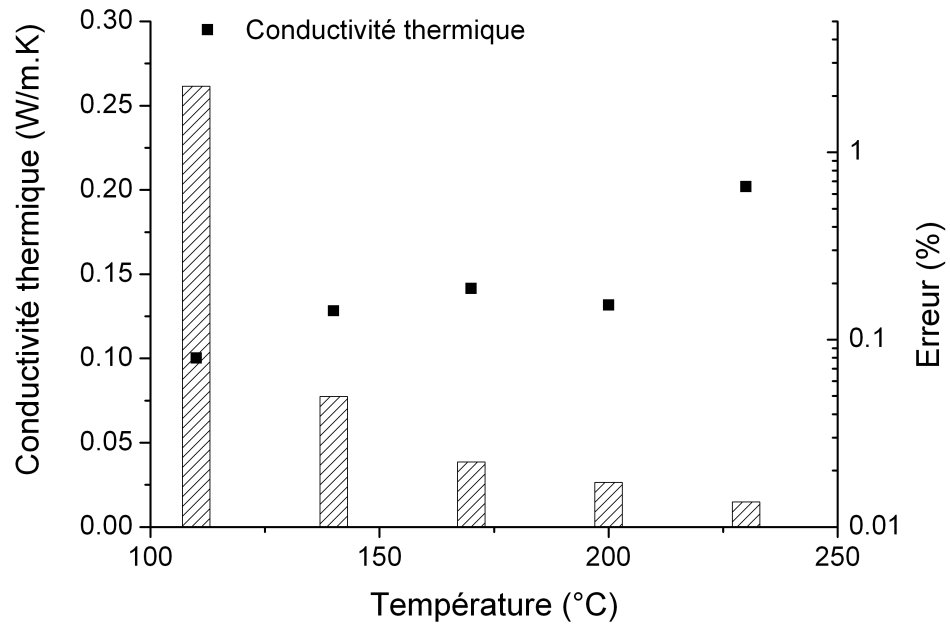


FIGURE 3.36 – Conductivité thermique identifiée à partir de mesure volumique à 60 MPa

3.7 Conclusion partielle

Dans ce chapitre, nous avons d'abord décrit et validé la conception du moule PvT thermoplastique, puis nous avons exploité la méthodologie mise en place au deuxième chapitre. Le moule PvT permet de chauffer et de refroidir un polymère thermoplastique en surface à très grande vitesse, de mesurer le volume de l'échantillon et de contrôler la pression appliquée. Le flux à l'interface polymère-moule n'a pas pu être mesuré, la connectique trop fragile s'est brisée lors du montage du moule.

Dans un premier temps, le volume spécifique du polypropylène HV252 a été mesuré à 60 MPa et à 80 MPa en refroidissant le polymère à faible vitesse. L'influence de la vitesse de refroidissement et de la pression ont été observées sur la cinétique de cristallisation.

Dans une autre partie, la cinétique de cristallisation du polypropylène HV252 a été estimée en fonction de la température et sous haute pression (60 MPa) en utilisant la méthode développée au chapitre précédent. Les valeurs mesurées coïncident très bien avec la fonction proposée par Koscher[46], nous permettant de confirmer sa méthodologie et la nôtre. Cependant, ce dispositif ne permet pas d'atteindre les très grandes vitesses de refroidissement (100 K/s), c'est pourquoi il va être complété par le banc expérimental *Lagardère*.

Dans la dernière partie, la conductivité thermique du polypropylène a été identifiée par méthode inverse en utilisant le volume spécifique. La sensibilité du volume à la conductivité a été améliorée grâce au fort gradient de température. Par ailleurs compte tenu du faible rayon (4mm) de la cavité, l'incertitude de mesure du capteur entraîne une plus faible incertitude sur le volume. Les résultats sont cohérents avec les mesures sous faible pression. La conductivité varie donc peu avec la pression, ce qui est conforme avec la théorie présentée par Van Krevelen [94].

Chapitre 4

Cristallisation à haute vitesse de refroidissement

Aujourd'hui, il existe deux approches possibles pour mesurer la cinétique de cristallisation à « basse » température. D'une part travailler sur des échantillons de très petite taille et les refroidir très rapidement. Dans ce cas les échantillons sont considérés uniformes en température, comme c'est le cas en calorimétrie à balayage différentiel (DSC). Plusieurs dispositifs existent et ont été développés au sein des laboratoires de recherche comme la platine de Boyer *et al* [16] ou encore la nano-DSC [104].

L'autre méthode consiste à étudier la cristallisation en surface d'un échantillon massif. En effet, il est possible de refroidir brutalement la surface d'un corps par mise en contact avec une surface plus froide. C'est l'option que nous retenons pour la suite de ce travail en utilisant le dispositif expérimental « Lagardère » initialement développé par G.Poutot [77].

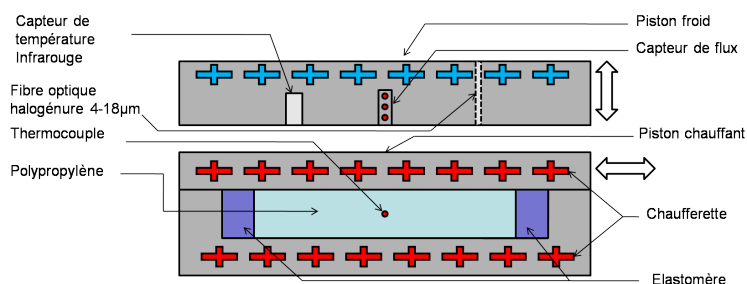


FIGURE 4.1 – Principe du dispositif Lagardère

L'objectif du dispositif expérimental est de reproduire les conditions de refroidissement dans un moule d'injection en s'affranchissant du cisaillement et de la pression. Le

polymère n'est pas injecté dans un moule, mais chauffé dans une cavité, puis brutalement refroidi par un piston froid. La mise en contact permet d'atteindre un refroidissement de 100K/s à la surface du polymère. Le polymère (6mm d'épaisseur et 50 mm de diamètre) est placé dans une cavité ouverte en aluminium équipée d'une chaufferette. Un système de chauffage mobile recouvre la cavité pendant les phases de chauffage et de fusion du polymère. Lors du refroidissement, le couvercle de chauffage se déplace latéralement, le piston froid est ensuite plaqué contre le polymère.

Le piston refroidi est équipé d'un capteur de flux et d'une fibre optique reliée à un photo-détecteur que nous décrirons par la suite. L'utilisation d'une fibre optique est initialement proposée par Bendada *et al* [8, 9, 10, 11] pour estimer la résistance thermique de contact lors de l'injection thermoplastique.

La première partie de ce chapitre est dédiée aux rappels sur les transferts de chaleur par rayonnement. Elle est inspirée de l'article de Matteï [68]. La seconde partie détaille le choix du photodétecteur et de l'installation de la fibre dans le piston. Puis la méthode d'étalonnage et validation du principe de la mesure de température de surface seront présentées. La méthode d'identification de la cinétique de cristallisation est abordée à travers une expérience numérique.

4.1 Transferts de chaleur par rayonnement

4.1.1 Propriétés radiatives d'un corps noir

Le corps noir est un objet idéal dont les propriétés radiatives ne dépendent que de sa température. C'est donc un absorbeur parfait, il absorbe tout le rayonnement incident, sur toute la gamme de longueur d'onde et quel que soit l'angle d'incidence du rayonnement. En outre, c'est également un émetteur parfait : si l'on considère un corps noir dans une enceinte fermée, après un certain temps, la température de l'enceinte et du corps noir seront égales. Pour atteindre cet état d'équilibre, le corps noir doit émettre autant d'énergie qu'il en reçoit.

4.1.2 Loi de Planck

La fonction de Planck donne la distribution spectrale de la densité de puissance rayonnée par un corps noir à une température T donnée. Elle exprime l'émittance monochromatique (luminance) du corps noir :

$$L_{\lambda,T}^0 = \frac{C_1 \cdot \lambda^{-5}}{\left(e^{\frac{C_2}{(\lambda \cdot T)}} - 1\right)} \quad (4.1)$$

Avec $C_1 = 2 \cdot h \cdot C_0^2 = 1.19088 \cdot 10^8 \text{ W}/(\mu\text{m}^4 \cdot \text{m}^{-2})$ et $C_2 = (h \cdot C_0)/k = 1.4388 \cdot 10^4 \mu\text{m} \cdot \text{K}$ et où k est la constante de Boltzman, h la constante de Planck, C_0 est la vitesse de propagation de la lumière dans le vide et λ est la longueur d'onde exprimée en μm . Elle a été formulée par Max Planck et se base sur les équations de la thermodynamique et de l'électromagnétisme. L'expression est valable pour les milieux où la vitesse de la lumière est proche de C_0 , la vitesse de la lumière dans le vide, mais peut être modifiée pour tenir compte de l'indice de réfraction du milieu.

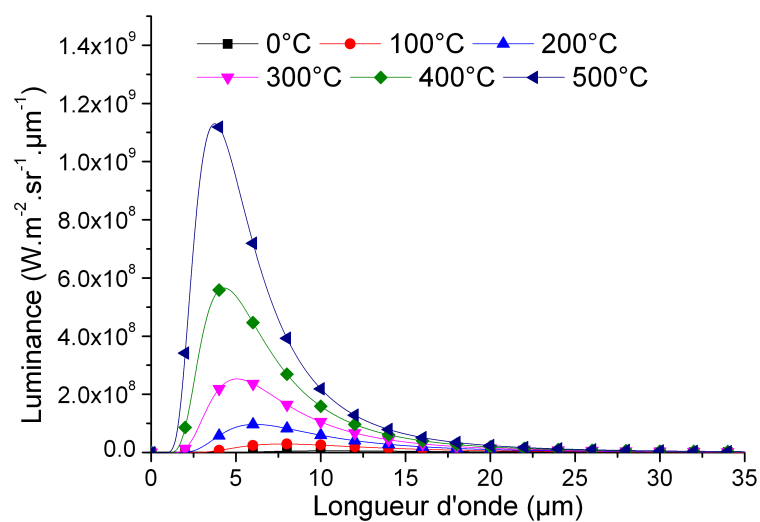


FIGURE 4.2 – Loi de Planck : Evolution de la luminance en fonction de la longueur d'onde

La loi de Wien est utile pour déterminer la longueur d'onde où est émise le maximum de flux pour un corps noir à une température donnée. En pratique, elle est calculée en déterminant la longueur d'onde qui annule la dérivée de la luminance par rapport à la longueur d'onde.

$$\begin{aligned}\frac{\partial L}{\partial \lambda} \Big|_T &= 0 \\ \Rightarrow \lambda_{max} T &= \frac{C_2}{5} \frac{1}{-exp^{-C_2/\lambda.T}} \approx \frac{C_2}{5} \\ \Rightarrow \lambda_{max} T &= 2897,6 [K.\mu m]\end{aligned}\tag{4.2}$$

La luminance totale d'un corps noir s'écrit : $L(\lambda, T)^0 = \frac{\sigma T^4}{\pi}$, et représente l'intégrale de la loi de Planck sur tout le spectre lumineux. Pour connaître la luminance d'un corps noir sur une gamme de longueur d'onde on intègre sur le spectre lumineux :

$$L_{\lambda,T}^0 = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} L_{\lambda,T}^0.d\lambda = \int_0^{\lambda_2} L_{\lambda,T}^0.d\lambda - \int_0^{\lambda_1} L_{\lambda,T}^0.d\lambda\tag{4.3}$$

L'allure de la courbe de Planck montre qu'à basses températures, la sensibilité d'un capteur infrarouge est faible compte tenu de la luminance. On peut exprimer la proportion de luminance correspondant aux longueurs d'onde inférieures à λ

$$F_{0-\lambda} = \frac{\int_0^{\lambda} L_{\lambda,T}.d\lambda}{\int_0^{\infty} L_{\lambda,T}.d\lambda} = \frac{\pi}{\sigma T^4} \int_0^{\lambda} L_{\lambda,T}.d\lambda\tag{4.4}$$

Cette fraction de luminance permet d'exprimer la luminance d'une bande spectrale en fonction de la température.

On obtient finalement la luminance entre deux longueurs d'onde à partir de l'équation suivante :

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} L_{\lambda,T}^0.d\lambda = \frac{\pi}{\sigma T^4} [F_{0-\lambda_2,T} - F_{0-\lambda_1,T}]\tag{4.5}$$

Compte tenu de notre application : nous souhaitons mesurer une température de surface minimum de 50°C, nous devons utiliser un détecteur sensible sur la plage la plus large possible autour de 10 μ m.

4.2 Choix du matériel

4.2.1 Choix de la fibre optique

Une fibre optique est un guide d'onde électromagnétique dont les pertes en ligne sont très faibles. Elle est généralement constituée de 3 éléments, le cœur, la gaine et la protection. C'est le cœur qui assure le transfert des ondes. Il a un indice de réfraction légèrement plus grand que celui de la gaine, ce qui permet au flux lumineux de ne se propager que dans le cœur, son diamètre ne dépasse pas 1mm la plupart du temps. Dans le domaine des télécommunications, le cœur et la gaine sont généralement constitués de silice avec des indices de réfraction très proches.

Dans le cas d'une fibre optique adaptée à la mesure de températures proche de l'ambiante, elle doit transmettre un signal dont la longueur d'onde se trouve dans l'infrarouge. Les longueurs d'onde à transmettre sont d'autant plus grandes que la température à mesurer est basse (figure 4.2).

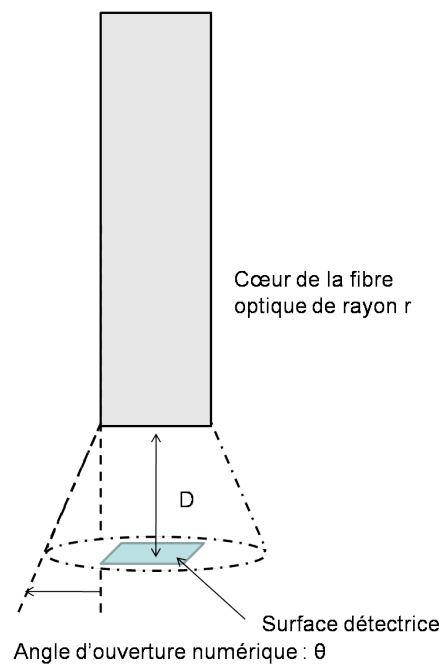


FIGURE 4.3 – Ouverture numérique de la fibre

Le signal en sortie de fibre est conique (figure 4.3), la zone éclairée S_e s'exprime par : $S_e = \pi.(r + D \tan \theta)^2$. La distance D entre la surface sensible du photodétecteur et la fibre est fixée. Elle est de l'ordre du cm et dépend du détecteur choisi. Elle est beaucoup

plus grande que le diamètre de la fibre, c'est pourquoi le diamètre de la fibre est peu influent sur la surface éclairée.

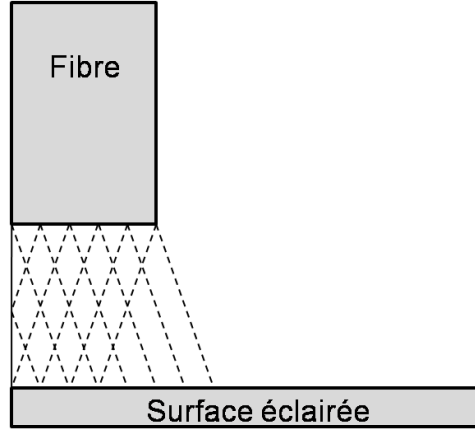


FIGURE 4.4 – Eclairage du photodétecteur

La figure 4.4 représente l'allure du signal reçu par la zone éclairée. Le signal est homogène sur un rayon dont l'expression est $R_{e,max} = D.tan\theta - R_{fibre}$, si $R_{fibre} \leq D.tan\theta$. La fibre optique ne transmet pas la totalité du signal, l'atténuation en fonction de la longueur d'onde est tracée sur la figure 4.5. Les pertes sont très faibles dans l'infrarouge. Le signal atténué s'exprime par la relation :

$$P_{s,\lambda} = P_{e,\lambda}.10^{G_\lambda/10} \quad (4.6)$$

$P_{s,\lambda}$ désigne le flux à une longueur d'onde donnée en sortie de fibre, $P_{e,\lambda}$ celui en entrée de fibre et G_λ représente l'atténuation à la longueur d'onde considérée.

Le cœur de la fibre optique est en Bromure d'argent. Ce type de fibre a déjà été utilisé dans deux études de Wook *et al* [103, 102] et associé à un photodétecteur dans le but de concevoir un capteur de température. Elle est commercialisée en France par la société Sedi Fibres.

4.2.2 Détecteurs infrarouges

Cette partie est inspirée des articles de Cabannes *et al* et Gaussorgues *et al* [19, 34]. Il existe deux grandes catégories de capteurs de rayonnement infrarouge dont nous allons présenter le fonctionnement : les détecteurs quantiques et les détecteurs thermiques.

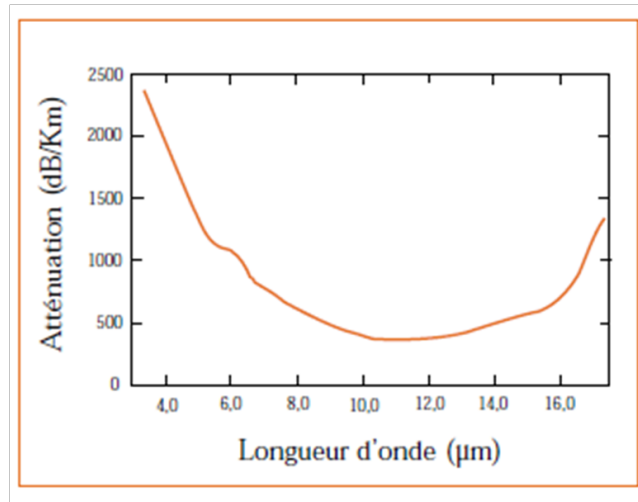


FIGURE 4.5 – atténuation dans la fibre

Détecteurs thermiques

Ce sont des détecteurs dont le principe de mesure est basé sur l'élévation de température du détecteur. L'équation suivante exprime la détectivité en fonction de la température et permet de calculer le rapport entre le signal et le bruit de mesure qui dépend du détecteur.

$$D^* = \frac{1}{4 \cdot \sqrt{k \cdot \sigma \cdot T^5}} \left[^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}\right] \quad (4.7)$$

Notons que la détectivité ne dépend que de la température du détecteur. Il existe de nombreux types de « détecteurs thermiques », entre-autre les bolomètres, les détecteurs pyroélectriques, les thermopiles et les détecteurs pneumatiques. Les bolomètres sont basés sur la mesure de la conductivité électrique en fonction de la température. Le détecteur pyroélectrique est quant à lui composé de lames cristallines ou polycristallines, qui en cas d'échauffement produisent un courant électrique. Les thermopiles fonctionnent selon l'effet Seebeck. Une thermopile est constituée de nombreux couples thermoélectriques montés en série. Enfin, les détecteurs pneumatiques sont basés sur la variation de pression d'un gaz lors de l'évolution de température.

Ces détecteurs sont couramment utilisés, mais nécessitent un flux suffisant pour s'échauffer.

Détecteur quantique

La réponse d'un détecteur quantique est directement liée à l'excitation de ses particules par les photons qu'il reçoit. Ce ne sont pas des détecteurs parfaits car certains photons incidents ne sont pas absorbés, et certains électrons excités retournent à l'état de repos. Ces détecteurs sont dépendants d'un seuil photo-électrique, c'est à dire que le photon incident doit posséder un niveau d'énergie minimum noté u_0 pour exciter les électrons des matériaux récepteurs.

$$u_0 = h.v_0 = \frac{hc}{\lambda_0} \quad (4.8)$$

Avec c la vitesse de la lumière, h constante de Planck et λ_0 la longueur d'onde associée à u_0 .

La détectivité D^* d'un capteur quantique est définie par l'équation suivante.

$$D^* = \frac{1}{\sqrt{\frac{2.h.c}{\lambda} . \sigma . T^4 . f(\lambda_0) . \sin^2 \alpha}} \quad [cm.Hz^{1/2}.W^{-1}] \quad (4.9)$$

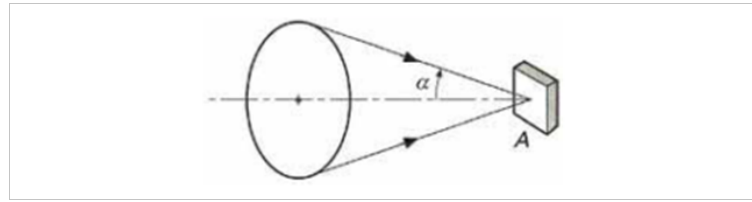


FIGURE 4.6 – Etendue géométrique d'un détecteur

Cette détectivité dépend de la température T du détecteur, du seuil photoélectrique défini par sa longueur d'onde et du paramètre géométrique α . L'angle α est représenté sur la figure 4.6 et correspond au demi-angle au sommet du faisceau optique tombant sur le détecteur. La détectivité est d'autant plus élevée que le dénominateur de l'équation 4.9 est faible. Il faut donc que la température du détecteur soit la plus basse possible, que la fonction $f(\lambda_0)$ soit minimum et que l'ouverture du faisceau irradiant le détecteur soit la plus petite possible.

Les détecteurs quantiques peuvent appartenir à deux familles : les détecteurs photo-émissifs qui produisent un courant électrique en fonction de la luminance reçue et les détecteurs photo-conducteurs dont la conductivité électrique change en fonction de la luminance.

Les détecteurs photo-émissifs sont généralement constitués d'une plaque métallique (photo-cathode) placée dans un tube à vide. La photo-cathode est reliée à une source de tension négative, et se trouve en regard d'une électrode polarisée par une tension positive. Les photons reçus par la photo-cathode cèdent leur énergie aux électrons de celle-ci. Si l'énergie reçue dépasse l'énergie de liaison qui lie les électrons à l'atome, ils sont arrachés de la photo-cathode et sont captés par l'anode. Ils engendrent ainsi un courant électrique.

Le principe des capteurs photoconducteurs est basé sur la variation de la conductivité du réseau cristallin due à la création d'électrons semi-libres par absorption de rayonnement. La variation de la conductivité est mesurée en faisant passer un courant dans les matériaux récepteurs.

La figure 4.7 issue de la documentation de Judson Technology présente la détectivité de plusieurs capteurs en fonction de la longueur d'onde. On remarque que la détectivité maximum diminue quand la longueur d'onde augmente. Ce sont les détecteurs de type MCT (mercure cadmium tellure) qui offrent la meilleure détectivité dans la gamme de longueurs d'onde de $4\mu\text{m}$ à $18\mu\text{m}$.

4.2.3 Choix du photodétecteur

Compte tenu du spectre du polypropylène présenté figure 4.8, Bendada *et al* placent un filtre optique pour mesurer le rayonnement aux longueurs d'ondes où le polymère est opaque. Dans un premier temps, nous travaillerons avec un polypropylène mélangé à du colorant (dont le spectre, mesuré avec un spectromètre, est présenté figure 4.9) qui se comporte comme un corps gris d'émissivité égale à 0.98, afin d'être le plus sensible possible.

A partir de l'équation 4.6, nous avons tracé sur la figure 4.10 l'émittance du polymère coloré (en le considérant comme un corps gris d'émissivité égale à 0.98) et reçue par le capteur à deux températures et en prenant 1m de fibre optique. On constate que la fibre induit très peu de perte, puisqu'on récupère 90 % du signal émis.

Compte tenu du faible flux émis et de la bande passante de la fibre ($2.5\mu\text{m} - 18\mu\text{m}$), nous sélectionnons un détecteur de type MCT.

Le bruit du détecteur s'exprime par la formule suivante :

$$NEP = \frac{\sqrt{A \cdot f}}{D^*} \quad (4.10)$$

Où A est la surface du détecteur qui s'exprime en cm^2 , f est la fréquence d'acquisition et D^* est la détectivité du détecteur.

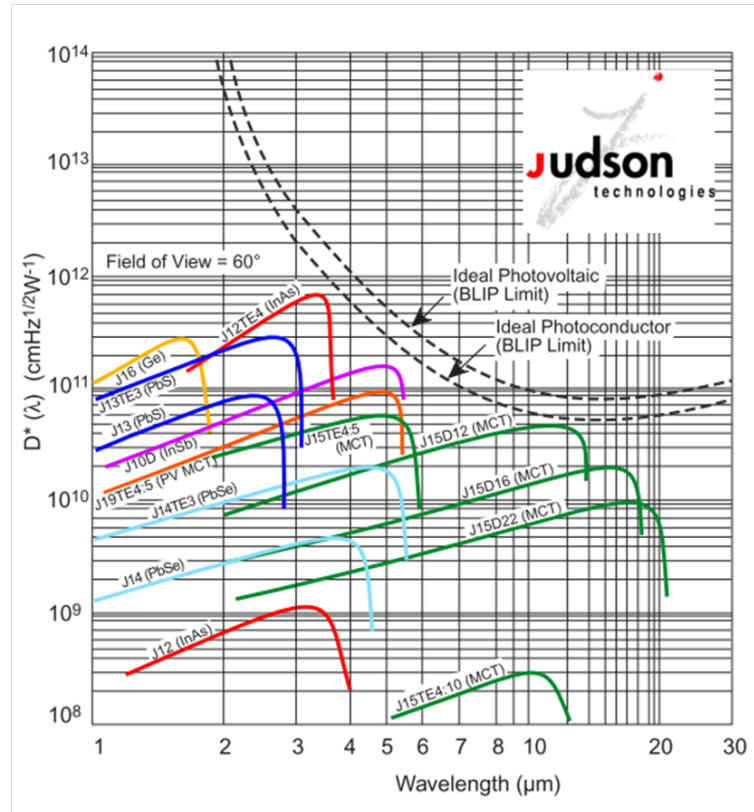


FIGURE 4.7 – Détectivité spectrale des photodétecteurs

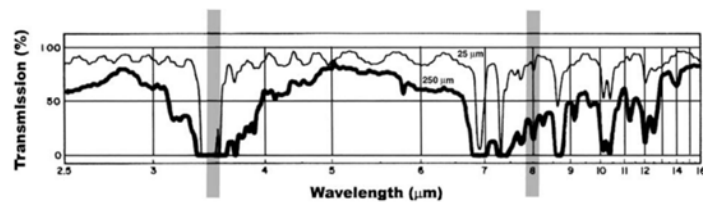


FIGURE 4.8 – Spectre du polypropylène [10]

En considérant un détecteur de type MCT dont les propriétés sont récapitulées dans la tableau 4.1 suivant, nous obtenons un rapport signal/bruit égal à 3.75×10^4 .

Ce détecteur est commercialisé par *IR associate* et est associé à un amplificateur destiné à la mesure d'un signal continu. Il est refroidi par de l'azote liquide et est connecté à la fibre optique par un connecteur *SMA*.

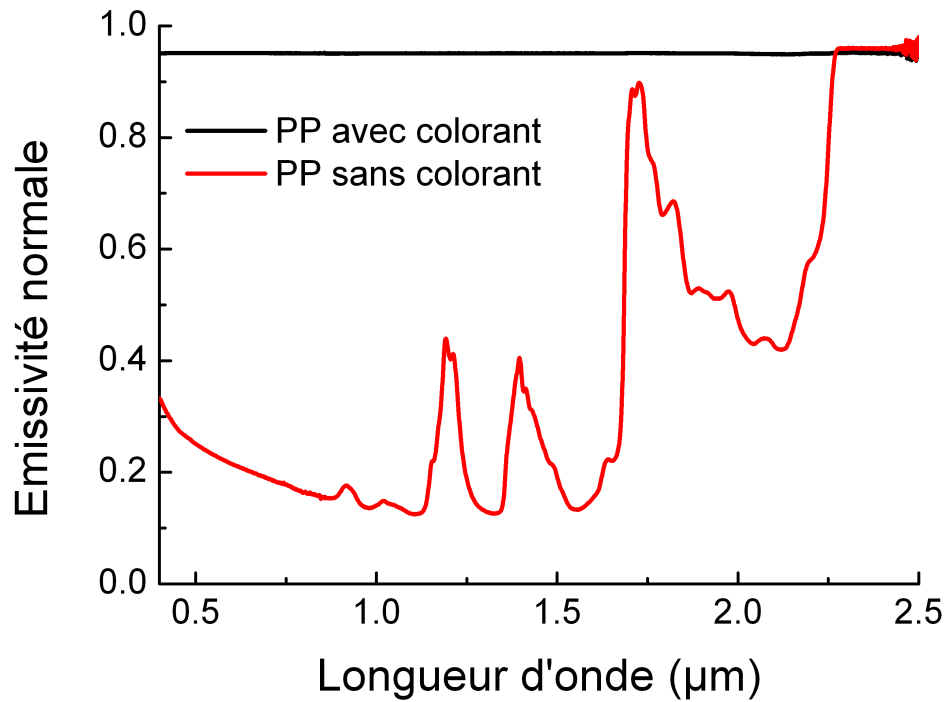


FIGURE 4.9 – Spectre de l'émissivité du polypropylène avec colorant noir aux longueurs d'ondes courtes (mesuré par Benoit Rousseau)

Longueur d'onde [μm]	4 – 13
Surface sensible [mm^2]	4
Déectivité [$cm.Hz^{0.5}/W$]	3.10^{10}
Signal reçu à 40°C [W]	$1.15.10^{-4}$
Bruit de mesure [W]	$9.4.10^{-9}$
$\frac{signal}{bruit}$	$3.75.10^4$

TABLE 4.1 – Caractéristiques du détecteur MCT

4.2.4 Mise en place de la fibre optique

Le cœur de la fibre optique que nous utilisons est en Bromure d'argent. Elle est gainée de PEEK, un polymère semi-cristallin thermoplastique. Le tableau 4.2 récapitule les propriétés thermiques de la fibre et du piston métallique dans lequel la fibre est insérée.

Compte tenu du diamètre de la fibre et de ses propriétés thermiques, la présence de la fibre optique directement à la surface du piston influencerait sur la température de surface du polymère. Un calcul simple permet d'estimer la température de mise en contact (sans

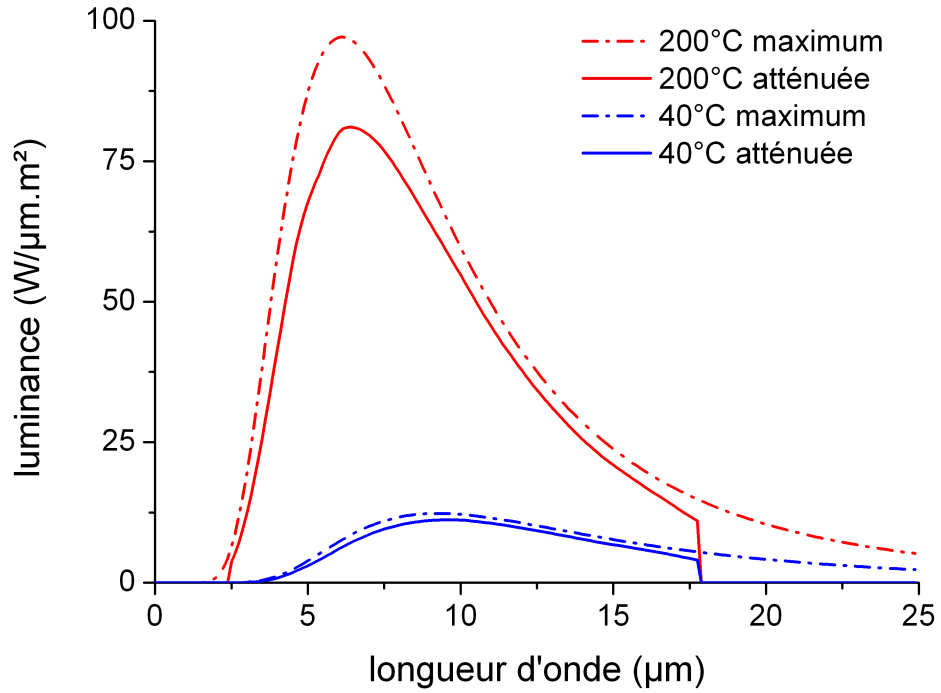


FIGURE 4.10 – Signal reçu par le photodétecteur après atténuation dans la fibre

	Cœur (AgBr)	Gaine (PEEK)	Piston (acier)
$\rho[kg/m^3]$	6473	1200	7850
$\lambda[W/m.K]$	0.74	0.2	36
$Cp[J/K.kg]$	270	$2500 + T[^\circ C] * 2.5$	475

TABLE 4.2 – Propriétés thermiques du piston et de la fibre optique

résistance thermique de contact) entre deux matériaux dont les propriétés thermiques et les températures sont différentes.

$$T_{contact} = \frac{b_1 * T_1 + b_2 * T_2}{b_1 + b_2} \quad (4.11)$$

$$b = \sqrt{\lambda \rho C p} \quad (4.12)$$

Lors du contact, le piston et donc la fibre, sont régulés à 30°C et le polymère est chauffé à 220°C. Dans ces conditions, nous trouvons une température de contact polymère-piston de 35.8°C et de 74.2°C pour le contact polymère-fibre. La mesure de température serait intrusive. Pour pallier ce problème, nous plaçons la fibre derrière une fenêtre en Sélénure de Zinc qui est transparente à l'infrarouge. Le sélénure de zinc

$\rho[kg/m^3]$	5260
$\lambda[W/m.K]$	18
$Cp[J/K.kg]$	355

TABLE 4.3 – Propriétés thermiques du Sélénure de Zinc

possède des propriétés thermiques assez proches de l'acier qui sont résumées dans le tableau 4.3.

La mise en contact du polymère et du piston est simulée en résolvant l'équation de conduction à partir d'un code commercial (Comsol) éléments finis. Le piston instrumenté est représenté sur la figure 4.11. La température de contact entre le polymère chaud initialement à $220^\circ C$ et le piston froid initialement à $30^\circ C$ est simulée avec une résistance thermique de contact de $5.10^{-4} K.m^2/W$ entre le polymère et la plaque, ainsi qu'entre la plaque et le piston. Toutes les frontières extérieures sont adiabatiques. L'évolution de la température de surface du polymère lors du contact avec le piston est tracée sur la figure 4.12. Après 1 seconde de refroidissement la température du polymère face à la fibre est à $88^\circ C$. On constate que la température du polymère en face de la fenêtre chute légèrement moins vite qu'ailleurs. Le polymère est $8^\circ C$ plus chaud en face de la fibre. Ainsi, malgré les précautions prises, la fibre optique reste intrusive. C'est pourquoi, nous validerons plus loin la méthode d'identification de la cinétique à travers une expérience numérique.

La figure 4.13 est une photographie du piston instrumenté. On distingue la fenêtre en ZnSe derrière laquelle est insérée la fibre optique. La plaque supérieure du piston instrumenté comporte également un thermocouple de type K.

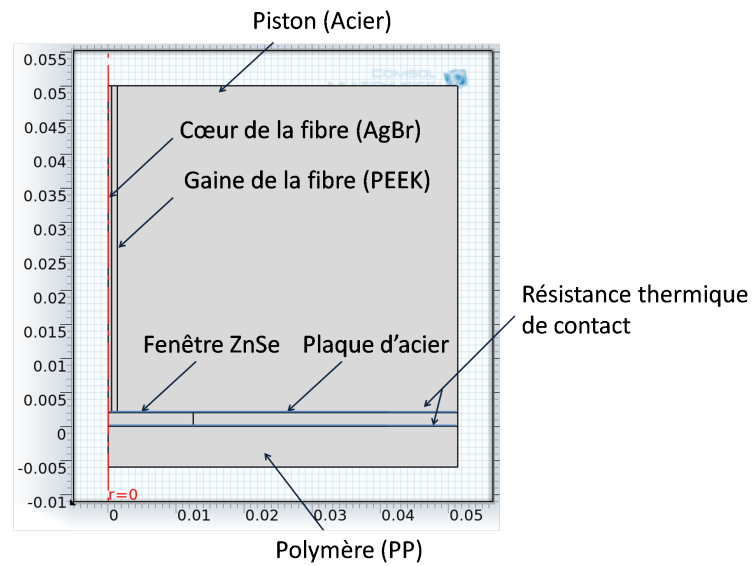


FIGURE 4.11 – Schéma axi-symétrique du dispositif piston, plaque et fibre optique

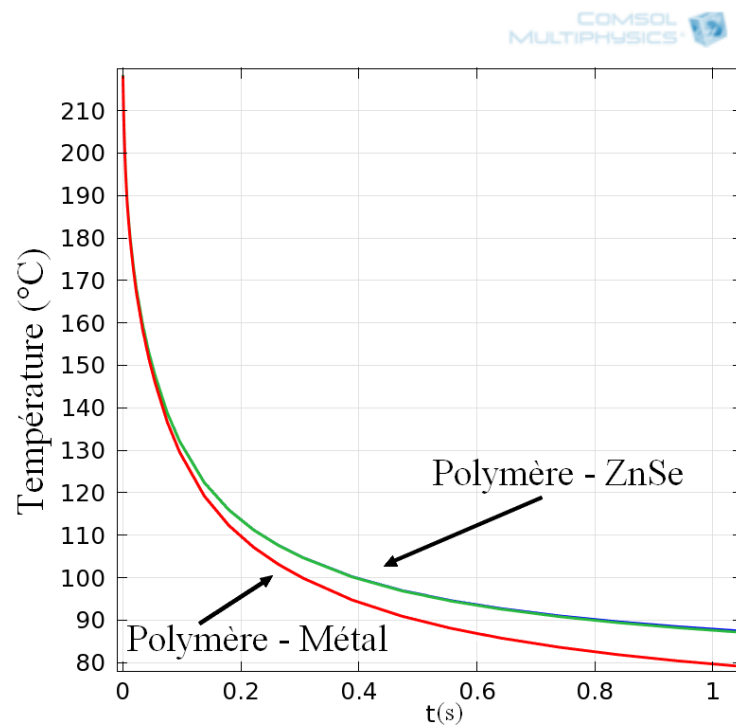


FIGURE 4.12 – Evolution de la température de contact polymère-ZnSe et polymère-métal

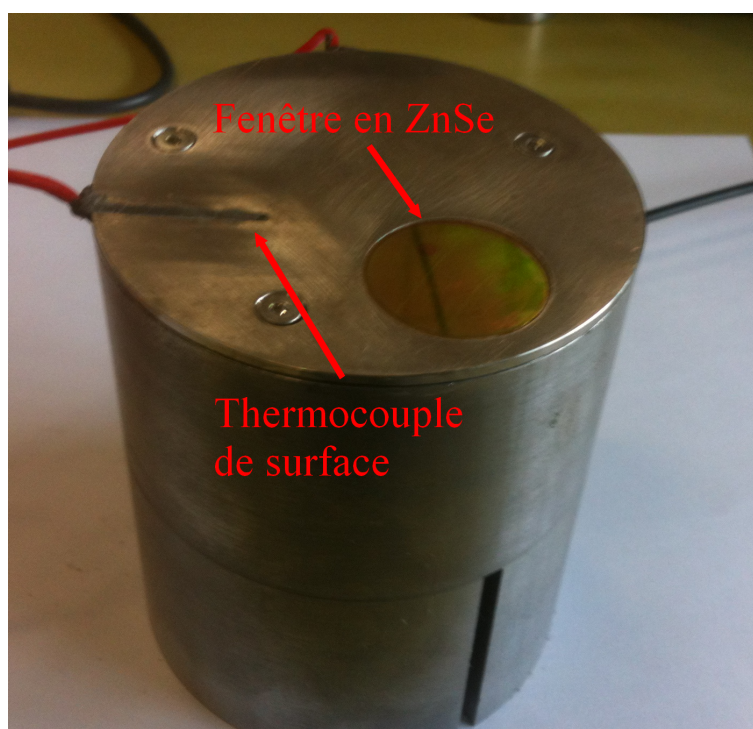


FIGURE 4.13 – Photographie du piston instrumenté

4.3 Mesure de la température de surface

4.3.1 Etalonnage du photodétecteur

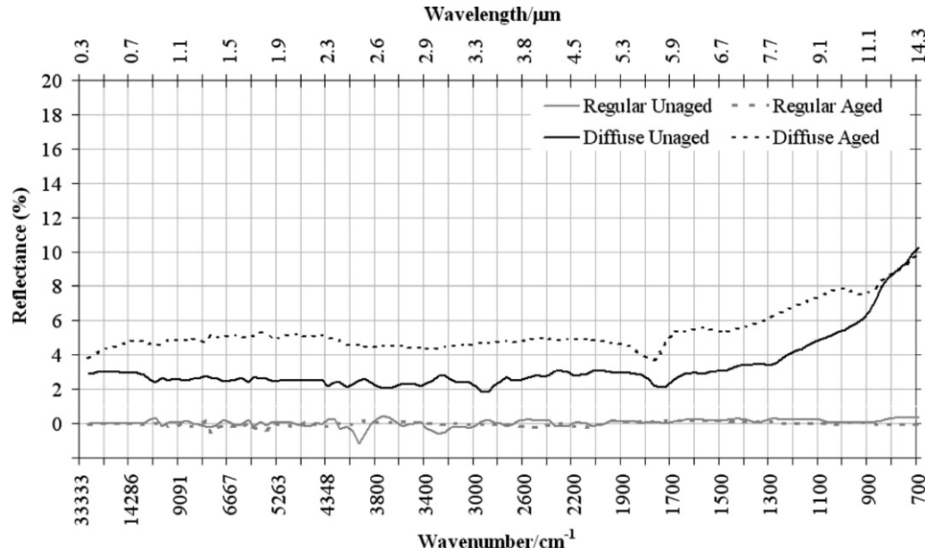


FIGURE 4.14 – Reflectance de la peinture Nextel Velvet [27]

Pour étalonner le détecteur, nous avons instrumenté une plaque de laiton dont la surface est peinte avec de la peinture noire Nextel et dont l'émissivité a été mesurée par Dury *et al* [27]. Sa réflectance est représentée sur la figure 4.14. On observe que la réflectance normale est constante sur le spectre infrarouge. La plaque de laiton peut-être assimilée à un corps noir.

L'étalonnage du capteur est réalisé sur plusieurs jours pour tester la reproductibilité des mesures. Le protocole est simple. Ainsi, la plaque de laiton est chauffée à plusieurs niveaux de température entre 45°C et 120°C alors que la température du piston est régulée à 30°C. Nous enregistrons la tension associée à cette température et calculons l'émittance du laiton peint à partir de l'équation 4.13. La figure 4.15 représente la courbe d'étalonnage du capteur en fonction du flux lumineux que la plaque de laiton émet.

$$M = \epsilon \sigma T^4 \quad (4.13)$$

La réponse du capteur est linéaire avec le flux. L'équation de la droite est :

$$\Delta U = 3.30 * M - 0.124 \quad (4.14)$$

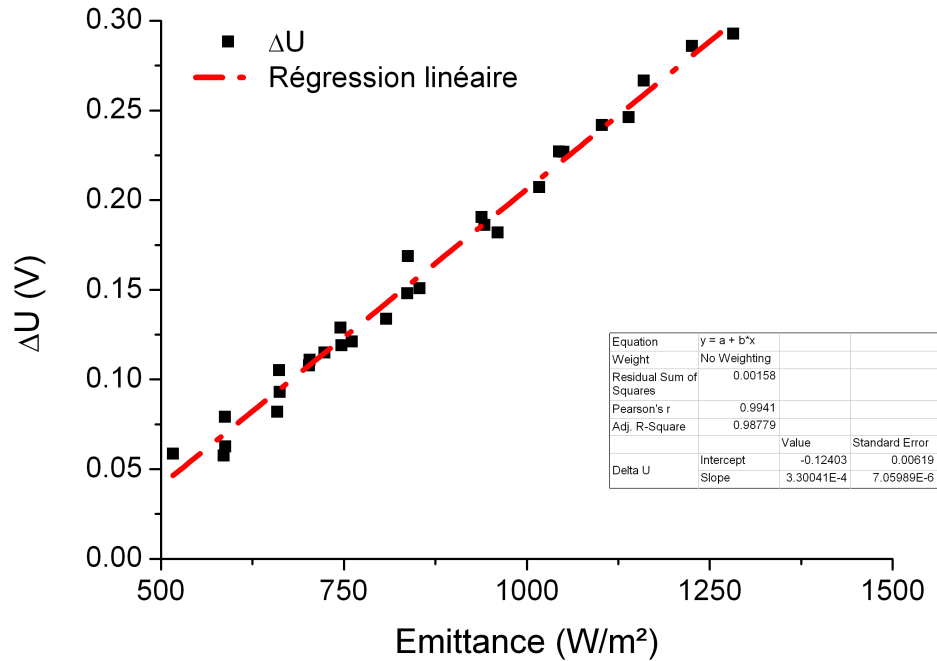


FIGURE 4.15 – Courbe d'étalonnage du détecteur

Température du piston	30°C
Température du polymère	220°C
Pression sur le piston	0.4 MPa

TABLE 4.4 – Conditions expérimentales pour le dispositif Lagardère

$M[W/m^2]$ représente l'émittance de la plaque de laiton, et ΔU est la variation de tension. Ceci permettra d'estimer la luminance émise par le polymère pendant le refroidissement brutal. On obtient finalement :

$$M[W/m^2] = \frac{\Delta U}{3.30 * 10^4} + 388.65 \quad (4.15)$$

4.3.2 Etude du refroidissement rapide

Nous cherchons à étudier le refroidissement brutal d'un disque de polymère de 6mm d'épaisseur (épaisseur mesurée à l'état solide) lors du contact avec le piston froid. L'objectif final est de mesurer la température de surface afin d'identifier la cinétique de cristallisation à basse température. Le tableau 4.4 suivant récapitule les conditions expérimentales.

Un thermocouple tendu de type K ($80\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre) permet de mesurer et de contrôler la température au cœur du polymère. La pression du piston doit être assez élevée pour que le déplacement du piston soit suffisamment rapide.

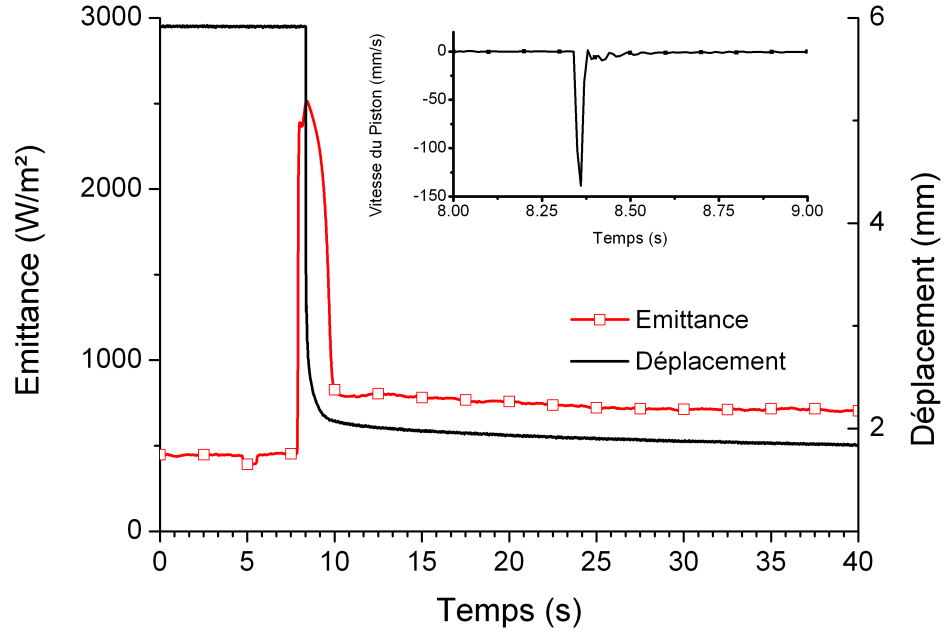


FIGURE 4.16 – Evolution de la luminance lors du refroidissement d'un polypropylène coloré en noir.

L'émittance du polymère pendant l'expérience, le déplacement du piston en fonction du temps et sa vitesse de déplacement sont tracés sur la figure 4.16 . L'augmentation brutale d'émittance coïncide avec le déplacement de l'obturateur de chauffage. Le maximum d'émittance est atteint quand la vitesse du piston est maximale à $t = 8.37\text{s}$, ce qui correspond au contact entre le polymère et le piston. La vitesse décroît ensuite jusqu'à atteindre une vitesse nulle.

Nous traçons sur la figure 4.17 l'évolution de la température de surface du polymère calculée à partir de l'émittance et en considérant le polymère comme un corps gris avec une émissivité égale à 0.97. La température de surface maximum est de $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, c'est à dire inférieure de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ à la température de surface imposée.

$$T = \left(\frac{M}{\epsilon \cdot \sigma} \right)^{1/4} \quad (4.16)$$

La température maximum retrouvée sur la figure 4.17 est cohérente avec le cas du refroidissement d'un mur semi-infini avec un coefficient d'échange en surface (cf figure

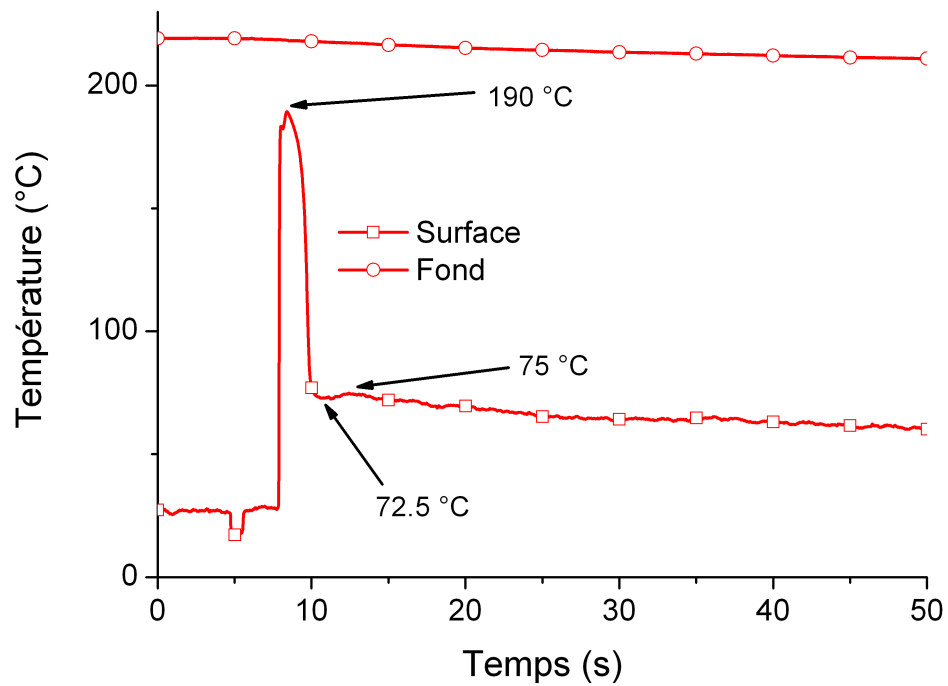


FIGURE 4.17 – Température de surface et à cœur du polymère

4.18). Cet échange est provoqué par la colonne d'air poussée par le piston et qui refroidit la surface du piston. Il y a en effet 1 seconde entre le déplacement du couvercle du chauffage et le contact polymère-piston.

Par ailleurs, on observe sur la figure 4.17 une légère augmentation de la température (2.5°C) une fois que le contact polymère-piston est établi qui provient certainement de la cristallisation en surface.

La chute très rapide de la température est par ailleurs en accord avec l'hypothèse du contact thermique entre le polymère chaud et le piston refroidi à 30°C . La température de contact mesurée est légèrement différente de celle simulée et tracée sur la figure 4.12. Néanmoins, l'évolution est cohérente en tenant compte de la baisse de température due au refroidissement convectif lors du déplacement du couvercle de chauffage.

En calculant la température de contact à partir de l'équation 4.12 et des propriétés de la fenêtre en ZnSe, on obtient $T_c = 41.2^{\circ}\text{C}$, ce qui confirme par ailleurs l'influence de la résistance thermique de contact entre le polymère et la fenêtre ZnSe. Elle doit donc être impérativement prise en compte.

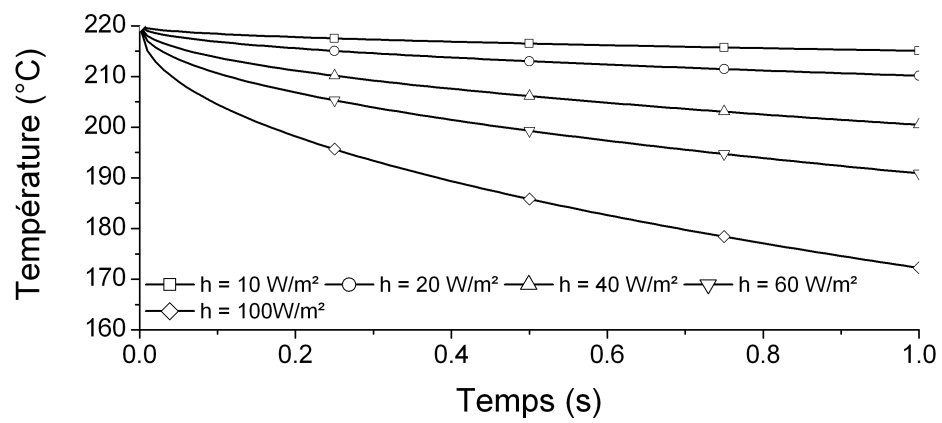


FIGURE 4.18 – Température de surface d'un mur semi-infini avec un coefficient d'échange

4.4 Validation numérique de l'identification de la cinétique à partir de la température de surface

Dans cette partie, nous souhaitons valider la méthode d'identification de la cinétique à partir de la température de surface présentée sur la figure 4.17. Le problème de conduction est modélisé par les équations suivantes et nous utilisons le modèle numérique décrit dans la partie 2.2. En surface, nous prenons d'un côté le flux de chaleur comme condition à la limite et de l'autre la température mesurée par le thermocouple à cœur.

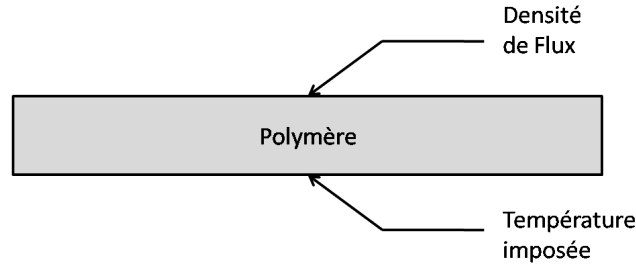


FIGURE 4.19 – Schéma de principe du modèle numérique

$$\{\rho.Cp(T, \alpha)\} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(T, \alpha) \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho(T, \alpha) \Delta H \frac{\partial \alpha}{\partial t}, \forall x \in]0, L[, \forall t \in]0, t_f[\quad (4.17)$$

$$\frac{\partial \alpha(x, t)}{\partial t} = n.K_{nak}(T)[1 - \alpha(x, t)] \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{1-1/n}, \forall x \in]0, L[, \forall t \in]0, t_{fin}[\quad (4.18)$$

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = \varphi(t) \quad (4.19)$$

$$T(x = L, t) = T_{imp}(t) \quad (4.20)$$

$$T(0, x) = T_{ini}(x) \quad (4.21)$$

Compte tenu du dispositif expérimental, nous n'avons pas pu effectuer de mesures de flux fiables. En effet, le système de fixation de la plaque au piston ne permet pas d'avoir un bon contact entre le capteur de flux inséré dans le piston et la plaque d'acier, le flux enregistré n'est donc pas cohérent avec la mesure de température de surface réalisée. Le flux à la limite utilisé pour la validation est donc calculé à partir du modèle numérique en utilisant comme condition limite la température de surface mesurée. Les conditions limites et la température de surface de notre problème sont ainsi présentées sur la figure 4.20. On constate que le flux est similaire à ce qu'on observe en injection

thermoplastique et dans les expériences de Le Goff *et al* [54] sur le dispositif *Lagardère* équipé d'un capteur de flux.

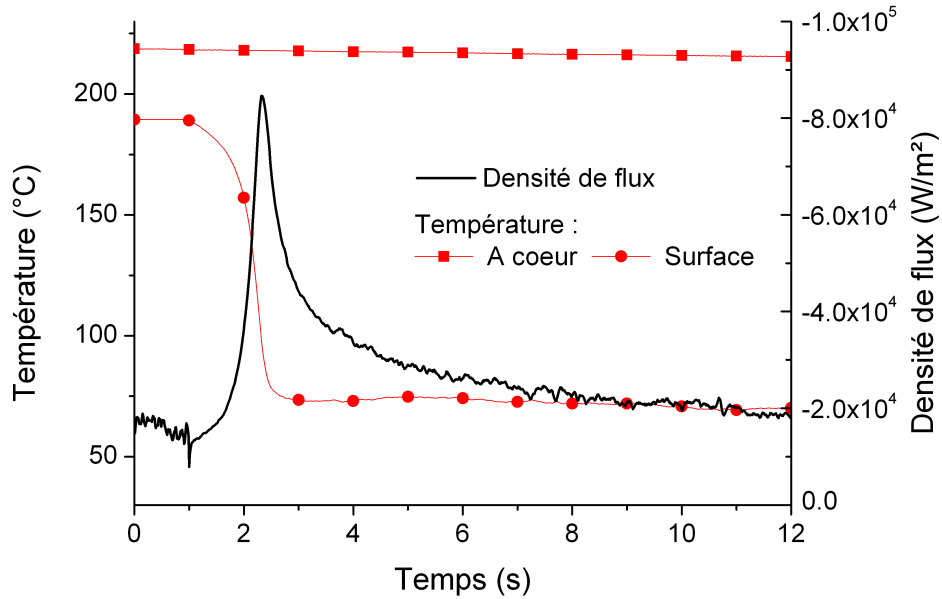


FIGURE 4.20 – Conditions limites du problème inverse

La sensibilité de la température de surface à la cinétique de cristallisation est tracée en fonction du temps sur la figure 4.21. La température de surface est particulièrement sensible aux paramètres K_{90} et K_{70} car c'est entre ces températures que la surface du polymère cristallise.

Nous utilisons l'algorithme génétique proposé dans la boîte à outils « optimisation » du logiciel Matlab © pour identifier les paramètres cinétiques. Nous représentons sur la figure 4.22 la fonction cinétique imposée et celle identifiée par méthode inverse. On constate que les valeurs identifiées sont cohérentes avec celles imposées. L'évolution des résidus entre la température mesurée et la température calculée est présentée sur la figure 4.23. Le résidu est très faible en tenant compte de cinétique de cristallisation, alors qu'il est très important quand la cinétique est absente. Cela confirme la pertinence de la mesure de la température de surface pour identifier la cinétique de cristallisation jusqu'à des températures assez basses. Le résidu est important sur la première seconde à cause du refroidissement convectif car la température de surface n'est pas mesurée tant que le couvercle de chauffage est en place.

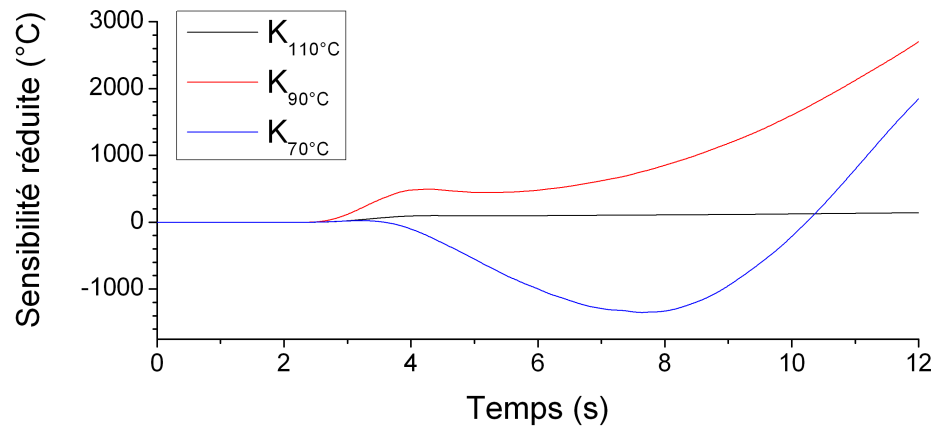


FIGURE 4.21 – Sensibilité de la température de surface aux paramètres cinétiques K_{110} , K_{90} et K_{70} en fonction du temps

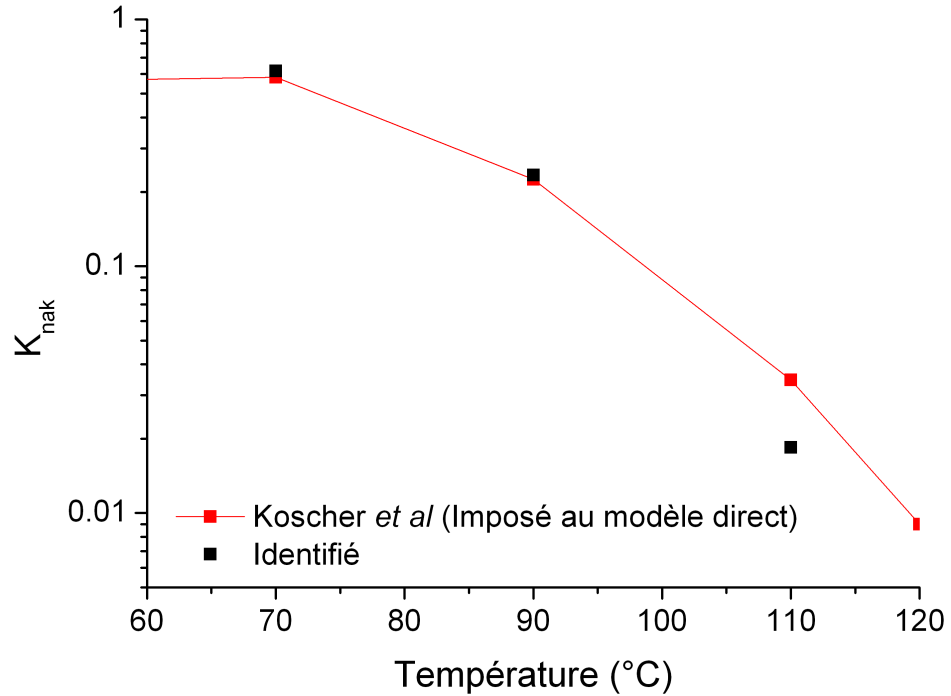


FIGURE 4.22 – Fonction cinétique imposée et identifiée pour l'expérience numérique

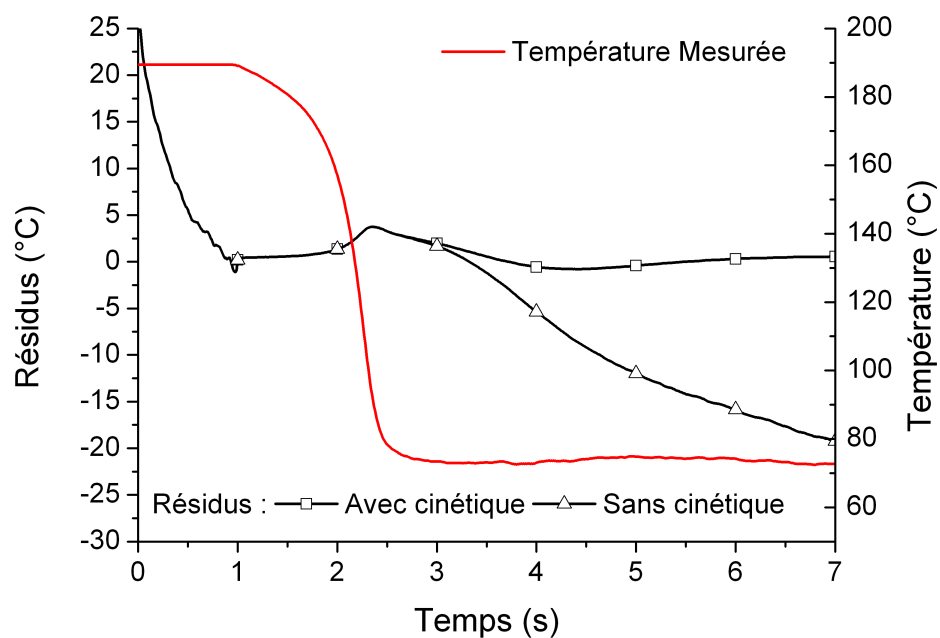


FIGURE 4.23 – Evolution du résidu en fonction du temps (avec et sans cinétique de cristallisation)

4.5 Conclusion partielle

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons décrit la conception d'un capteur de température de surface, prouvé la répétabilité des mesures et mis en place un protocole d'étalonnage. Ce capteur permet de mesurer une luminance. Il nécessite néanmoins de connaître les propriétés optiques de la surface à mesurer, et contrairement aux pyromètres classiques son temps de réponse est très court (de l'ordre de $2\mu s$).

La faisabilité de l'identification de la cinétique de cristallisation à partir de la mesure de la température de surface a été démontrée dans la deuxième partie de ce chapitre. En effet, au travers d'une expérience numérique, les paramètres cinétiques entre $70^{\circ}C$ et $90^{\circ}C$ ont été identifiés. Une prochaine étude devra associer la mesure de la densité de flux échangée entre le piston et le polymère à une mesure de la température de surface. Ces deux informations permettront d'identifier finement la cinétique de cristallisation à basse température. Dans ce but, un capteur de flux sera intégré dans la fenêtre en ZnSe pour mesurer le flux surfacique face à la fibre optique.

Chapitre 5

Etude du procédé d'injection thermoplastique et application au retrait des polymères semi-cristallins

Dans cette partie, nous souhaitons modéliser les transferts de chaleur couplés à la cristallisation lors du procédé d'injection des polymères thermoplastiques. C'est le procédé le plus commun pour la fabrication de pièces en grandes séries. La schéma 5.1 représente une presse à injecter, c'est à dire l'ensemble presse, vis d'injection et moule. Le procédé est communément décrit et divisé en quatre étapes :

1. La phase d'injection, qui est la plus courte et dure environ 5 % du temps de cycle total. C'est le moment où le polymère fondu est injecté dans la cavité moulante.
2. Un fois l'injection finie, la phase de maintien débute. Elle vise à compenser les retraits induits par le refroidissement et la cristallisation en appliquant une pression de maintien pour faire rentrer de la matière. La pression est maintenue tant que le seuil n'est pas gelé.
3. Le refroidissement continue ensuite jusqu'à ce que le polymère atteigne une température suffisamment basse pour être éjecté.
4. Finalement, la pièce est éjectée et un nouveau cycle peut débiter.

Spencer et Gilmore [85] sont les premiers à vraiment étudier le procédé d'injection thermoplastique en tenant compte du diagramme PvT , puis Kamal et Kenig [40] enrichissent le modèle en tenant compte du compactage, et en séparant la phase d'injection du refroidissement. Cependant, le diagramme PvT n'est pas suffisant pour décrire le comportement du polymère lors de la cristallisation car nous avons vu précédemment que le changement de phase est fortement dépendant des conditions de mises en œuvre

. En effet, nous avons vu dans le premier chapitre que la cristallisation est un phénomène hors-équilibre qui nécessite une connaissance fine des propriétés thermophysiques du polymère et de sa fonction cinétique.

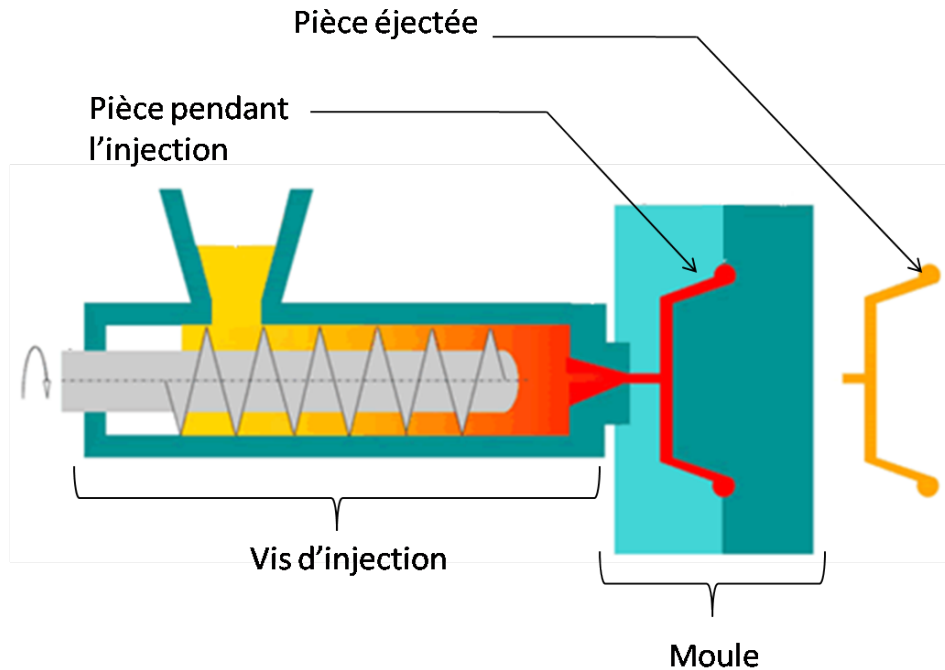


FIGURE 5.1 – Schéma de principe d'une presse à injecter

Par ailleurs, la qualité de la pièce est directement liée à l'évolution de la pression, de la température et de la cristallinité de la pièce. C'est pourquoi la simulation est indispensable pour prédire le comportement du polymère lors du refroidissement, pour optimiser le temps de cycle ou encore aider à la conception des outils.

5.1 Analyse du cycle de mise en forme de la pièce SWIMM

Notre étude se base sur l'expérience COP40 de la thèse de Le Bot [50]. Le polymère injecté est un polypropylène type HV252 et l'expérience est réalisée sur une presse de modèle DK codim 400-175. La pièce injectée, appelée SWIMM et présentée figure sur la

5.2, est une plaque de 60 mm x 60 mm x 3mm. Le moule a été conçu initialement dans le cadre du programme SWIMM visant à étudier les retraits des polymères semi-cristallins lors du procédé d'injection. La nappe d'injection est conçue pour conserver un front d'injection plat selon la largeur de la pièce. Le moule est instrumenté par un capteur de pression et un capteur de flux, tous les deux situés à 17 mm de la nappe d'injection. Le flux est calculé à partir de la méthode séquentielle de Beck [7]. Un capteur de déplacement est fixé entre les deux parties du moule pour contrôler la non-ouverture du moule pendant l'injection. Les conditions d'injection sont rappelées dans le tableau 5.1.

Pression d'injection	40MPa
Pression de maintien	40MPa
Température d'injection	220°C
Température du moule	40°C
Temps de remplissage	1.5s
Temps de maintien	15s
Temps de refroidissement	25s
Débit d'eau dans les canaux	5L/min

TABLE 5.1 – Tableau récapitulatif des conditions d'injection de l'expérience COP 40

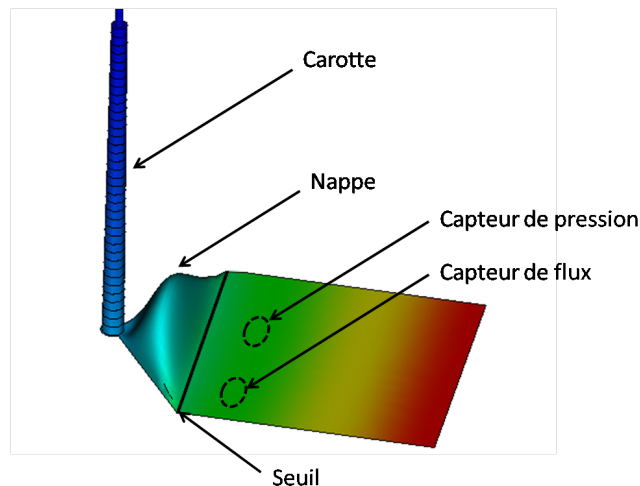


FIGURE 5.2 – Emplacement des capteurs de flux et de pression

La figure 5.3 présente les données expérimentales. L'augmentation brutale du flux est causée par le contact entre le polymère chaud et le moule froid. On observe ensuite une

décroissance continue du flux de chaleur. L'évolution de la pression renseigne aussi sur le cycle de refroidissement du polymère. L'augmentation brutale de la pression correspond à la durée de l'injection, inférieure à 5% du temps de cycle. Une fois la pression maximale atteinte, c'est la phase de maintien qui débute. La pression reste quasiment constante et égale à 34 MPa environ. Pendant ce temps, le polymère est refroidi, il cristallise et pour compenser le retrait thermique et celui dû à la cristallisation, du polymère additionnel pénètre dans la cavité. Quand la carotte est complètement solide, il n'y a plus d'entrée de matière et le compactage est fini. On observe alors une chute brutale de la pression dans la cavité moulante.

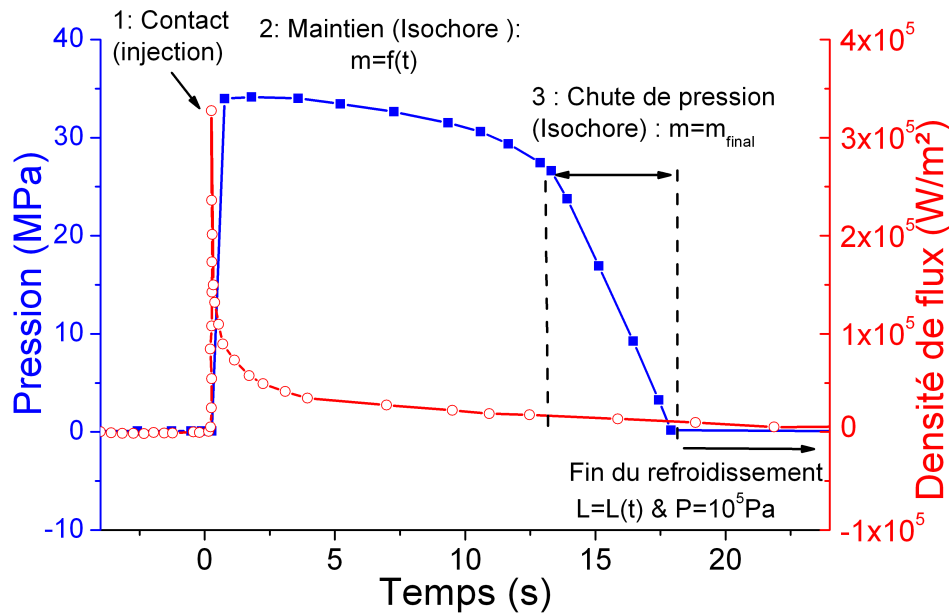


FIGURE 5.3 – Pression et flux enregistrés pendant l'injection (COP40)

5.2 Modélisation des transferts de chaleur dans la cavité moulante

Le problème de conduction de la chaleur dans la pièce est décrit par le système d'équations suivant :

$$\{\rho.Cp(T, \alpha)\} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(T, \alpha) \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \rho(T, \alpha) \Delta H \frac{\partial \alpha}{\partial t}, \forall x \in]0, L[, \forall t \in]0, t_f[\quad (5.1)$$

$$\frac{\partial \alpha(x, t)}{\partial t} = n.K_{nak}(T)[1 - \alpha(x, t)] \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{1-1/n}, \forall x \in]0, L[, \forall t \in]0, t_{fin}[\quad (5.2)$$

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = \varphi(t) \quad (5.3)$$

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=L/2} = 0 \quad (5.4)$$

$$T(0, x) = T_{ini}(x) \quad (5.5)$$

Les transferts de chaleur sont 1-D selon l'épaisseur de la pièce. Pour la modélisation et pour des raisons de symétrie, on ne considère que la demi-épaisseur de la pièce. L'équation de conduction est couplée avec la cinétique de cristallisation. A l'instant initial, le polymère est isotherme et à la température d'injection (220°C). Le flux enregistré lors de l'expérience COP40 issu de la thèse de Le Bot [50] est utilisé comme condition à la limite, ce qui permet de s'affranchir de la résistance thermique de contact. Enfin, l'axe de symétrie à la demi-épaisseur de la pièce permet de diviser par deux le problème et d'utiliser une condition d'adiabaticité au centre.

La résolution des transferts de chaleurs est découpée en quatre étapes :

- L'injection (1) et le maintien (2) (Isochore)
- Le refroidissement (3) et la chute de pression linéaire (Isochore)
- Refroidissement (4) à pression atmosphérique (Isobare)

5.3 Discrétisation du problème

Nous utilisons le modèle décrit dans la partie 2.2. Cependant, nous souhaitons prendre en compte la variation de pression pour l'injection et le maintien, la prédire lorsqu'elle chute brutalement pendant le refroidissement isochore et enfin prédire le retrait lors du refroidissement isobare à pression atmosphérique.

5.3.1 Injection et maintien : le volume et la pression sont imposés

La phase d'injection n'est pas simulée, on considère que le polymère est déjà sous pression et que la cavité est déjà remplie. Pendant le maintien, la pression dans la cavité moulante et la masse de polymère évoluent. Cependant, le volume de polymère reste constant et égal au volume de la cavité. Pendant ces phases, on ne peut pas prédire

la pression car elle est très dépendante de la géométrie du moule et de la quantité de matière entrante pendant le maintien . Cependant, connaissant le champ de température, la pression et le volume total occupé par le polymère, l'évolution de la masse de chaque maille est donnée par l'équation suivante :

$$dm_i^{k+1} = \rho_i^{k+1} . S_i^{k+1} . dx_i^{k+1} \quad (5.6)$$

Pendant les phase 1, 2 et 3, S et dx sont constants. La masse est ajoutée de manière à conserver des mailles de taille identique. Ainsi, lors de la résolution, ce sont d'abord les mailles à la frontière polymère-moule dont la masse augmente à cause de la cristallisation.

5.3.2 Chute de pression isochore : le volume et la masse sont connus

La phase de maintien se termine quand la carotte est gelée. La masse de polymère reste alors constante dans le moule et la pression chute très brusquement. Connaissant le champ de température dans la pièce et le champ de cristallinité, l'évolution de la pression est alors déductible du diagramme PvT. Pour calculer la pression dans la cavité moulante, nous cherchons la pression qui est solution de l'équation suivante :

$$V_{cav} = V_{poly}(T, P, \alpha) \quad (5.7)$$

V_{cav} et V_{poly} représentent respectivement le volume de la cavité moulante (qui est constant) et le volume calculé du polymère. On calcule le volume du polymère en sommant le volume de toutes les mailles. T, P et α représentent la température, la pression et la cristallinité relative du polymère.

Une fois discrétisé, le volume occupé par le polymère est :

$$V_{poly} = \sum_{i=1}^{nx+1} \frac{dm_i^{k+1}}{\rho_i^{k+1}} \quad (5.8)$$

A chaque instant, nous cherchons la pression qui satisfait l'équation 5.9 en utilisant la fonction de minimisation *fminbnd* de Matlab ©.

$$V_{cav} - \sum_{i=1}^{nx+1} \frac{dm_i^{k+1}}{\rho_i^{k+1}} = 0 \quad (5.9)$$

5.3.3 Refroidissement isobare avant l'éjection : la masse et la pression sont connues

Quand la pression du polymère dans la cavité moulante atteint la pression atmosphérique, le volume du polymère est susceptible de diminuer à cause du retrait thermique et éventuellement du retrait dû à la fin de la cristallisation. Nous calculons la variation de volume de chaque maille :

$$dx_i^{k+1} = \frac{dm_i^{k+1}}{\rho_i^{k+1} \cdot S} \quad (5.10)$$

5.4 Identification de la cinétique

La figure 5.4 présente l'évolution de la pression, de la cristallinité relative et de la masse pendant la mise en forme. La masse atteint son maximum une fois que la carotte est gelée. Le polymère est cristallisé en surface, mais il est encore complètement amorphe à cœur à la fin du maintien, c'est pourquoi, la pression calculée chute très vite. En effet, si la cristallisation isobare induit une chute de volume très importante, la cristallisation isochore induit une chute de pression brusque. Sur la figure 5.4, la pression calculée n'est pas en accord avec la pression mesurée. De plus dans le modèle le polymère n'est pas cristallisé à cœur à la fin du maintien. Pour que la pression chute moins vite, il faut que le changement de phase soit terminé avant la fin du maintien. De plus, la cristallisation dépend fortement des contraintes appliquées au polymère, comme le cisaillement ou la pression. Ces contraintes peuvent être responsables de l'accélération de la cinétique de cristallisation.

Plusieurs auteurs [14, 13, 72] s'accordent à dire que le cisaillement n'augmente pas la vitesse de croissance des germes, mais qu'il induit d'autres germes. Un terme de germes induits par le procédé noté $N(\beta)$ est ajouté à l'expression proposée par Koscher [46]. On considère que les germes induits par le procédé sont présents tout le temps.

$$N = N(T) + N_\beta \quad (5.11)$$

L'écart quadratique entre la pression mesurée et la pression calculée est minimisé lors de la chute de pression brusque (étape 3) en imposant un profil de germes induits.

$$J = \sum_{k=1}^{nt} (P_{exp}^k - P_{num}^k)^2 \quad (5.12)$$

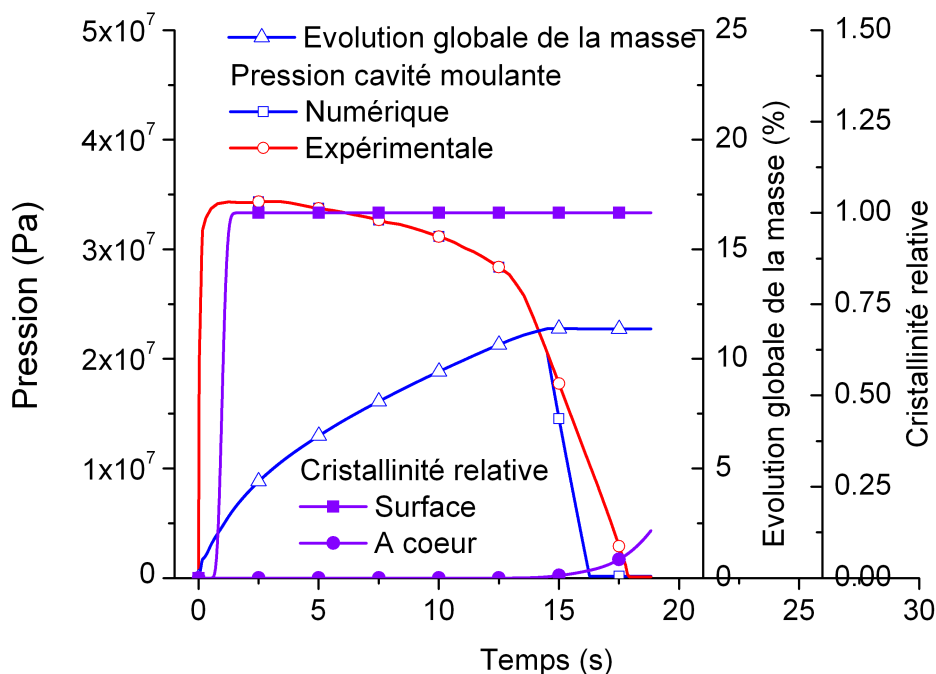


FIGURE 5.4 – Evolution de la pression et de la cristallinité au cours du temps sans germes additionnels

Le profil qui minimise l'écart des pressions est représenté sur la figure 5.5. Les germes induits thermiquement sont également tracés. Les germes thermiquement induits sont minoritaires par rapport aux germes additionnels, excepté en paroi.

La figure 5.6 représente l'évolution de la pression, de la cristallinité et de la masse dans la cavité moulante. Les germes additionnels permettent de modéliser correctement l'évolution de la pression pendant l'étape n°3. On constate par ailleurs que le polymère est complètement cristallisé à la fin de l'étape 3, ce qui signifie que la chute de pression est à la fois due à la contraction thermique et à la cristallisation.

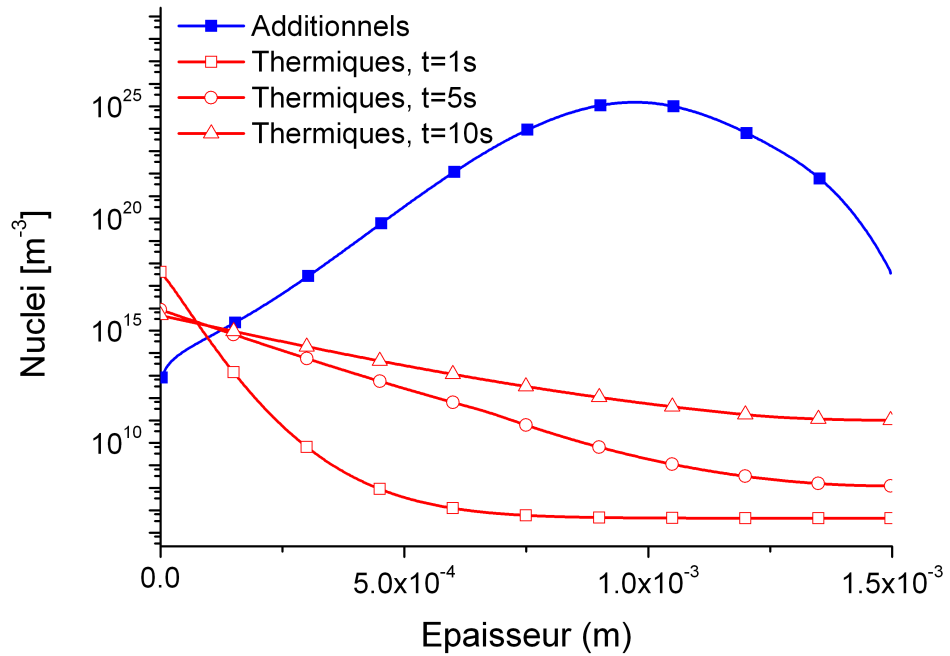


FIGURE 5.5 – Germes additionnels et thermiques en fonction de l'épaisseur

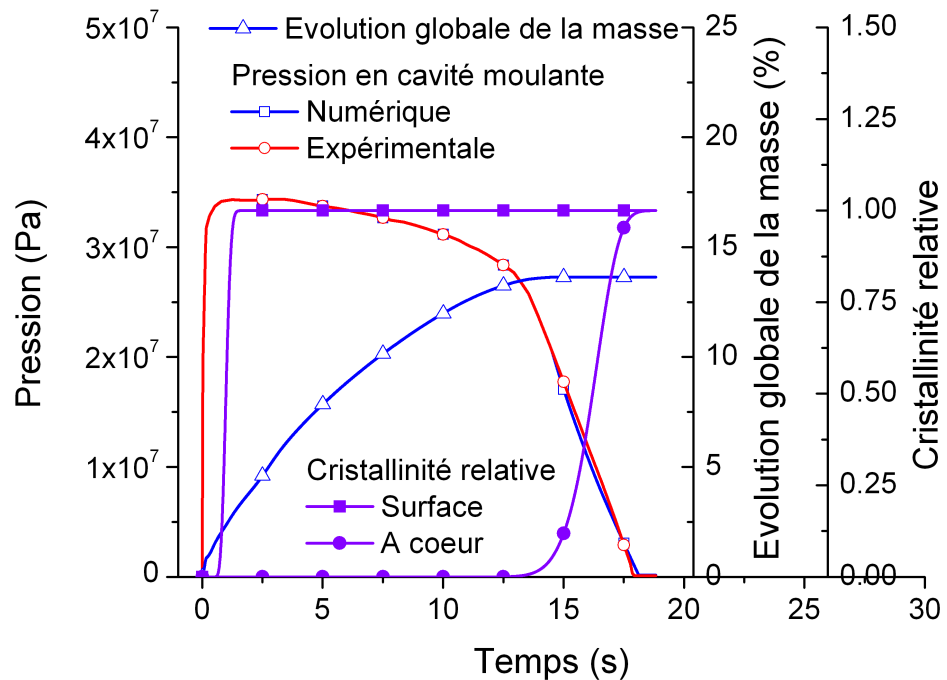


FIGURE 5.6 – Evolution de la pression et de la cristallinité au cours du temps avec des germes additionnels

5.5 Conclusion partielle

Ce chapitre nous a permis de mettre en évidence deux points clefs du procédé d'injection. Dans un premier temps, nous avons présenté une méthode permettant de prédire la pression dans la cavité moulante après la phase de maintien en s'affranchissant de la modélisation de l'écoulement. Par la suite, nous avons prouvé que la pression peut être un critère intéressant pour identifier la cinétique de cristallisation à travers la modification du nombre de germes présents initialement dans le polymère. Or, la mesure de pression est facile à mettre en oeuvre, et contrairement à la température qui est locale, la pression est une information globale sur le système, au même titre que le volume.

Enfin, nous avons pu confirmer l'hypothèse de Zinet *et al* [106] selon laquelle la cristallisation est majoritairement induite par le procédé et les contraintes mécaniques sur le polymère.

Conclusion générale et perspectives

Une étude bibliographique a été présentée dans le premier chapitre. Les notions essentielles à la compréhension de ce travail ont ainsi été présentées. Il faut retenir que la cristallisation est un phénomène complexe qui dépend des conditions de mise en œuvre des polymères et que la cinétique de cristallisation doit être intégrée dans les simulations des procédés. On gardera également à l'esprit que la cinétique de cristallisation est difficile à caractériser, qui plus est dans les conditions de mise en œuvre des polymères. En outre, les propriétés thermiques des polymères dépendent grandement de la cristallinité et de la morphologie.

Le deuxième chapitre de ce mémoire a permis de mettre en évidence la pertinence du suivi de la variation de volume pour identifier les propriétés thermiques des polymères thermoplastiques à travers l'utilisation du moule $PvT\alpha$. Dans un premier temps, le volume spécifique d'un polypropylène a été mesuré sous basse pression. Par ailleurs, une étude numérique puis expérimentale a montré que les dilatations doivent être prises en compte lors de l'identification de la conductivité thermique. En outre nous avons montré que le volume peut être un critère suffisant pour estimer la conductivité thermique. Le caractère non intrusif de la mesure du volume permet de s'affranchir des erreurs de mesures et d'identification liées à l'emplacement du thermocouple. Cette méthode peut alors s'avérer très avantageuse pour les mesures sous pression. Par ailleurs, la cinétique de cristallisation de ce polypropylène a également été identifiée par une nouvelle méthode basée sur la variation de volume pendant le changement d'état. Enfin, le moule $PvT\alpha$ a permis de montrer la faisabilité de l'identification des propriétés thermiques par le suivi de la dilatation d'un polymère.

Le troisième chapitre est dédié à la conception et à la validation d'un appareil PvT . Ce nouveau moule PvT permet de caractériser les polymères jusqu'à $400^{\circ}C$ et sous haute

pression et sous forte vitesse de refroidissement (100 K/min). Les méthodes décrites au deuxième chapitre ont été appliquées pour estimer le volume spécifique, la conductivité thermique et la cinétique de cristallisation. L'indépendance de la conductivité thermique à la pression a été mise en évidence. D'autre part, la cinétique de cristallisation a été mesurée sous haute pression et confirme l'extrapolation de Koscher [46].

La mesure de température de surface mise en place dans le chapitre quatre est très encourageante. Le protocole d'étalonnage du photodétecteur a été validé par la mesure de la température de surface. Par ailleurs, la procédure d'identification de la cinétique à basse température confirme la faisabilité de la méthode.

Le dernier chapitre a été utile dans la compréhension du procédé d'injection. Le suivi de la pression couplé à un modèle numérique semble être un critère intéressant pour prédire la cristallinité dans la pièce. En outre, nous apportons la preuve que la cristallisation n'est pas uniquement induite par les effets thermiques lors du procédé d'injection.

Enfin, la cinétique de cristallisation peut désormais être identifiée sur une large gamme de température et de pression (figure 5.7).

Les perspectives de ce travail sont essentiellement expérimentales. Concernant le PvT thermoplastique, l'exploitation du capteur de flux est indispensable pour pouvoir étudier l'évolution de la résistance thermique de contact entre la cavité et le polymère en fonction de la pression et de la cristallinité relative en surface. Une campagne de mesure doit par ailleurs être réalisée pour lever le doute sur l'influence de la pression sur la conductivité thermique. Par ailleurs, les propriétés thermiques de matériaux techniques comme le PEEK pourront être mesurées.

Le dispositif expérimental Lagardère doit être revu afin d'intégrer un capteur de flux dans la fenêtre en Sélénure de Zinc. Ainsi la cinétique de cristallisation pourrait être mesurée à très basse température. Il pourrait également être modifié pour supporter 400°C afin de tester des matériaux hautes performances. Enfin, la mesure sur des matériaux semi-transparents est à envisager.

Le travail amorcé au chapitre cinq pourrait être poursuivi. Une campagne de mesures validant notre simulation est indispensable. Dans ce cas la buse d'injection devra être instrumentée pour mesurer de débit (massique si possible) de polymère entrant au cours

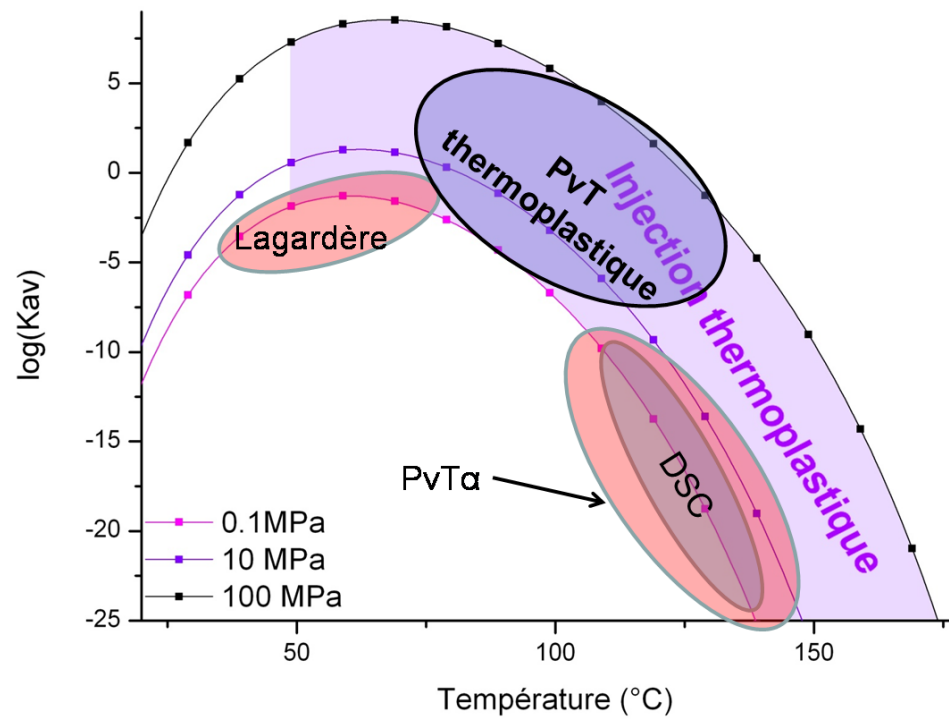


FIGURE 5.7 – Identification de la cinétique sur une large plage de température et pression du compactage.

L'optimisation de la méthode inverse basée sur le volume ou la pression est à poursuivre. En effet, le caractère global et non-intrusif de ces mesures est très avantageux, il reste néanmoins à mettre en place une procédure couplant éventuellement un algorithme génétique d'optimisation à un algorithme déterministe.

Annexes : Diagrammes PvT

Modèle linéaire du PvT HV252

$$V_{a,PvT_{100}} = A_1(P) + A_2(P)T \quad (13)$$

$$V_{s-c,PvT_{100}} = A_3(P) + A_4(P)T \quad (14)$$

P(MPa)	40	60	80	120
$A_1 (m^3/g.)$	$1.126 * 10^{-3}$	$1.131 * 10^{-3}$	$1.112 * 10^{-3}$	$1.099 * 10^{-3}$
$A_2 (m^3/g.^{\circ}C)$	$6.237 * 10^{-7}$	$5.575 * 10^{-7}$	$5.107 * 10^{-7}$	$4.324 * 10^{-7}$
$A_3 (m^3/g)$	$1.071 * 10^{-3}$	/	$1.065 * 10^{-3}$	$1.059 * 10^{-3}$
$A_4 (m^3/g.^{\circ}C)$	$4.071 * 10^{-7}$	/	$3.066 * 10^{-7}$	$2.459 * 10^{-7}$

TABLE 2 – Paramètres du modèle linéaire du diagramme PvT du HV252

Modèle de Tait du PP HV252 et du PP ISPLEN

$$V(P, T) = V_0(T) \left[1 - C \ln \left(1 + \frac{P}{B(T)} \right) \right] \quad (15)$$

$$V_0(T) = b_1 + b_2(T - b_5) \quad (16)$$

$$B(T) = b_3 \exp(-b_4(T - b_5)) \quad (17)$$

$$T_{lim} = b_5 + b_6P \quad (18)$$

Coéfficients	Amorphe	Semi-cristallin
b_1	0.001347	0.001259
b_2	$1.1 * 10^{-6}$	$8.95 * 10^{-7}$
b_3	6.7876210^7	7.3947910^7
b_4	0.00587	0.008943
b_5	445.05	445.05

TABLE 3 – Paramètres du modèle de Tait du diagramme PvT du HV252

Coéfficients	Amorphe	Semi-cristallin
b_1	$1.25E - 03$	$1.14E - 03$
b_2	$4.34E - 07$	$7E - 07$
b_3	$1.52E + 08$	$8.45E + 07$
b_4	0.006453	0.0033
b_5	398.47	398.47
b_5	$2.567E - 7$	$2.567E - 7$

TABLE 4 – Paramètres du modèle de Tait du diagramme PvT du HV252

Comment déterminer les paramètres du modèle de Tait

Pour obtenir b_5 et b_6 , on trace la température de début de cristallisation en fonction de la pression. L'ordonnée à l'origine donne b_5 et la pente donne b_6 .

b_2 s'obtient en traçant l'évolution de la pente du volume spécifique en fonction de la pression. On extrapole ensuite à $P = 0.1MPa$.

$$\frac{\partial V}{\partial T} = f(P) \quad (19)$$

b_1 se calcule en fixant la température et en traçant $V = f(P)$. On extrapole V_0 à $P = 0.1MPa$, on cherche ensuite b_1 qui résout $V_0(T) = b_1 + b_2(T - b_5)$.

Annexes : Matrices du modèle volumes finis

La matrice $A_{n+1,n+1}$ est tridiagonale :

Pour $i = 2$ à $i = n$, on a :

$$A_{i,i-1} = -\frac{\delta t}{(dm.Cp)_i^{k+1}} \frac{\lambda_{i,i-1}^{k+1} \cdot S_{i,i-1}^{k+1}}{\delta x_{i,i-1}^{k+1}} \quad (20)$$

$$A_{i,i} = \frac{\delta t}{(dm.Cp)_i^{k+1}} \left[1 + \frac{\lambda_{i,i-1}^{k+1} \cdot S_{i,i-1}^{k+1}}{\delta x_{i,i-1}^{k+1}} + \frac{\lambda_{i,i+1}^{k+1} \cdot S_{i,i+1}^{k+1}}{\delta x_{i,i+1}^{k+1}} \right] \quad (21)$$

$$A_{i,i+1} = -\frac{\delta t}{(dm.Cp)_i^{k+1}} \frac{\lambda_{i,i+1}^{k+1} \cdot S_{i,i+1}^{k+1}}{\delta x_{i,i+1}^{k+1}} \quad (22)$$

Il faut être prudent pour $i = 2$ et $i = n$ car ce sont des demi-maillages aux frontières, il faut en tenir compte pour le calcul de $\delta x_{1,2}$ et $\delta x_{n,n+1}$.

Pour $i = 1$, on a :

$$A_{1,1} = 1 + \frac{S_1 \Delta t}{dm_1^{k+1} \cdot Cp_1^{k+1} \cdot rtc} + \frac{\Delta t \cdot \lambda_{1,2}^{k+1} \cdot S_{1,2}}{dm_1^{k+1} \cdot Cp_1^{k+1} \delta x_{1,2}^{k+1}} \quad (23)$$

$$A_{1,2} = -\frac{\Delta t \cdot \lambda_{1,2}^{k+1} \cdot S_{1,2}}{dm_1^{k+1} \cdot Cp_1^{k+1}} \quad (24)$$

Pour $i = n + 1$, on a :

$$A_{n+1,n+1} = 1 + \frac{S_{n+1} \Delta t}{dm_{n+1}^{k+1} \cdot Cp_{n+1}^{k+1} \cdot rtc} + \frac{\Delta t \cdot \lambda_{n,n+1}^{k+1} \cdot S_{n,n+1}}{dm_{n+1}^{k+1} \cdot Cp_{n+1}^{k+1} \delta x_{n,n+1}^{k+1}} \quad (25)$$

$$A_{n,n+1} = -\frac{\Delta t \cdot \lambda_{n,n+1}^{k+1} \cdot S_{n,n+1}}{dm_{n+1}^{k+1} \cdot Cp_{n+1}^{k+1} \delta x_{n,n+1}^{k+1}} \quad (26)$$

B est un vecteur colonne qui comporte $n + 1$ lignes. Pour $i = 2$ à $i = n$, on a :

$$B_i = \Delta H \cdot \frac{\Delta \alpha_i^{k,k+1}}{Cp_i^{k+1}} \quad (27)$$

Pour $i = 1$, on a le terme de cristallisation et une condition limite :

$$B_1 = T_{inf,1} \frac{S_1 \Delta t}{dm_1 Cp_1 rtc} + \frac{S_1 \varphi_{surf,1} \Delta t}{dm_1 Cp_1} + \Delta H \cdot \frac{\Delta \alpha_1^{k,k+1}}{Cp_1^{k+1}} \quad (28)$$

Pour $i = n + 1$, on obtient :

$$B_{n+1} = T_{inf,2} \frac{S_{n+1} \Delta t}{dm_{n+1} C p_{n+1} r t c} + \frac{S_{n+1} \varphi_{surf,2} \Delta t}{dm_{n+1} C p_{n+1}} + \Delta H \cdot \frac{\Delta \alpha_{n+1}^{k,k+1}}{C p_i^{k+1}} \quad (29)$$

Annexes : Calcul de la variable adjointe

Cette annexe présente les équation permettant de calculer le gradient du critère pour l'identification de la conductivité thermique. A. Agazzi a réalisé les calculs.

La fonction cout est définie par :

$$J(\beta) = \int_0^{t_f} \|Y - \eta(\beta)\|^2 dt \quad (30)$$

$$\eta(\beta) = CT(\beta) \quad (31)$$

C représente la matrice d'emplacement des capteurs, $T(\beta)$ est le champ de température et Y désigne la température mesurée. Ici, le paramètre β désigne la conductivité thermique $\lambda(T)$. La conductivité thermique est décrite par l'équation suivante qui fait appel aux fonctions chapeau.

$$\lambda(T) = \sum_{n=1}^{N_p} \lambda_n \sigma_n(T) \quad (32)$$

σ_m avec $m = 1 \dots N_p$ est un jeu de N_p fonctions chapeaux.

En écrivant le problème direct de conduction de la chaleur sous la forme :

$$\dot{T} - F(T, t, \beta) = 0 \quad (33)$$

Le Lagrangien est introduit :

$$L(T, \Psi, \beta) = \int_0^{t_f} \left\{ \|Y - \eta(\beta)\|^2 - \left\langle \left[\dot{T} - F(T, t, \beta) \right], \Psi \right\rangle \right\} dt \quad (34)$$

Ici, Ψ représente la variable adjointe (aussi appelée multiplicateur de Lagrange). Quand T est solution du problème direct $E(T, \lambda) = 0$, le Lagrangien est égale au critère.

$$L(T(\beta), \Psi, \beta) = J(\beta) \quad (35)$$

On suppose alors que Ψ est indépendant du paramètre recherché, β , on peut alors exprimer le Lagrangien par :

$$dL(T, \Psi, \beta) = J(\beta) = \frac{\partial L}{\partial T} \delta T + \frac{\partial L}{\partial \beta} \delta \beta \quad (36)$$

$$dL(T, \Psi, \beta) = \int_0^{t_f} \left\{ -2 \langle Y - CT, C\delta T \rangle - \left\langle \left[\delta \dot{T} - [\nabla_T F^t(T, t, \beta)]^t \delta T \right], \Psi \right\rangle \right\} dt \\ - \int_0^{t_f} \left\langle \left[[\nabla_\beta F^t(T, t, \beta)]^t \delta \beta \right], \Psi \right\rangle dt \quad (37)$$

Le choix du multiplicateur de Lagrange est libre, on choisi donc Ψ tel qu'il soit solution de :

$$\frac{\partial L}{\partial \lambda} = 0 \quad (38)$$

Ce qui conduit au système suivant :

$$-2C^t(Y - CT) + [\nabla_T F^t(T, t, \beta)]^t \Psi + \dot{\Psi} = 0 \quad (39)$$

$$\Psi(t_f) = 0 \quad (40)$$

Quand T est solution du problème direct $E(T, \lambda) = 0$ et Ψ solution du problème adjoint, on peut trouver une relation explicite pour exprimer les composantes du gradient de la fonctionnelle :

$$\frac{\partial J}{\partial \lambda_m} = \int_0^{t_f} \sum_{i=1}^{n+1} \frac{\partial F_i}{\partial \lambda_m} \Psi_i dt \quad (41)$$

Annexes : Formulaire photo-détecteur

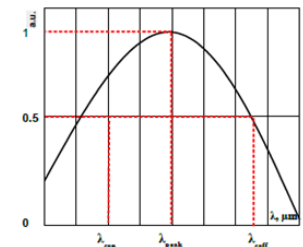
<p>Glossary of Terms</p> <p>Hg_{1-x}Cd_xTe: Known also as Mercury Cadmium Telluride (MCT), CdHgTe, (Cd,Hg)Te or Mercadtel. Alloy of CdTe and HgTe. Change of the CdTe to HgTe ratio (composition or x-value) can be used to tune optical absorption cut-off wavelength in the wide range from UV to deep IR. Cooling shifts the cut-off wavelength towards long wavelengths. Detectors from Vigo are based on complex graded gap MCT structures optimized for MWIR (3-5 μm) and LWIR (8-14 μm) ranges.</p> <p>Current and Voltage Responsivity: R_i, R_v</p> $R_i(\lambda) = \frac{\text{current signal}}{\text{incident power}} \quad (\text{in A/W})$ $R_v(\lambda) = \frac{\text{voltage signal}}{\text{incident power}} \quad (\text{in V/W})$ <p>Current responsivity is typically used for photovoltaic detectors and voltage responsivity for photoconductors and photoelectromagnetic detectors.</p> <p>Responsivity - Width Product The responsivity of PC and PVM detectors decreases linearly with increase of the device width (contact width). Therefore the normalized (area independent) responsivity can be expressed as the responsivity - width product.</p> <p>Dark Current: I_{dark} In PV: the current through a photovoltaic cell when the reverse bias is applied to its terminals under dark conditions. The dark current is the main source of the noise current that determines the minimal detectable signal. In PC: the current through a biased photoconductor without the incident radiant power.</p> <p>Detector Formats Square and rectangular formats are used for PC, PEM and PV devices. Round shapes are also used for some PV devices. Custom shapes are available on request.</p> <p>Maximum Bias Current: I_{max} The maximum current that can flow through a photoconductive or photovoltaic detector without a risk of its damage.</p> <p>Multiple Junctions Photovoltaic Devices (PVM) PVM devices are the photovoltaic devices with multiple junctions connected in series. They are used as large area, long wavelength detectors.</p> <p>Noise: N The main types of noise are: - Generation-Recombination Noise - Johnson Noise (or Thermal Noise) - Shot Noise - Flicker or 1/f Noise G-R Noise: Both the generation and the recombination occur randomly, resulting in noise fluctuations in the input current. Johnson Noise or Thermal Noise is caused by thermal agitation of carriers in the conductor. In consequence there is random fluctuations in the voltage across its terminals. Shot Noise is due to the discrete nature of radiation, which is composed of photons arriving randomly in time. Absorbed photons produce photoelectrons at random intervals, and this variation in current appears as a noise.</p>	<p>Flicker or 1/f Noise is a frequency dependent noise that is still not fully understood. It occurs in any biased device. Its power is proportional to $1/f^b$ where b is approx. 1. For photoconductors usually 1/f knee is in the 1-20 kHz range. For LWIR photovoltaic detectors 1/f knee is in the 1-10 MHz range.</p> <p>Noise Current and Noise Voltage: I_n, V_n Root mean square noise current or voltage. $I_n = \sqrt{I_n^2(t)} \quad V_n = \sqrt{V_n^2(t)}$</p> <p>Noise Current and Noise Voltage Density: i_n, v_n $i_n = \frac{I_n}{\sqrt{\Delta f}} \quad v_n = \frac{V_n}{\sqrt{\Delta f}}$</p> <p>Noise Equivalent Power: NEP The radiant power that produces signal equal to the noise. For 1 Hz bandwidth the NEP is: $NEP = \frac{v_n}{R_v} = \frac{i_n}{R_i} \quad \text{in} \quad \frac{W}{\sqrt{Hz}}$</p> <p>Normalized Detectivity: D* The signal-to-noise ratio (SNR) at a detector output normalized to 1 W radiant power, a 1 cm² detector optical area and a 1 Hz bandwidth. The higher the D* value, the better the detector. $D = \frac{R_i}{i_n} \sqrt{A} = \frac{R_v}{v_n} \sqrt{A} \quad \text{in} \quad \text{cmHz}^{1/2}/W$</p> <p>The D* is related to the NEP: $D^* = A^{1/2} / NEP$.</p> <p>Operating Temperature: T Both room temperature and TE cooled devices are offered. TE cooled devices give better performance but it is also more bulky and need appropriate handling. For more details on TE cooling see the chapter on TE Cooling and Cooler Controllers.</p> <p>Optical Area: A It is an area where the incident radiant power is collected. For rectangular photoconductive devices it is a contact width-length product where length is a distance between contacts.</p> <p>Spectral Response It is often understood as a spectral responsivity or a spectral detectivity. In detector data sheet it is presented as the D*(λ). It can be characterized by cut-on, cut-off wavelength, optimum wavelength, and peak wavelength.</p>  <p>Optimum Wavelength: λ_{op} The wavelength for which a device was optimized for. For near IR detectors λ_{op} is close to λ_{peak}. In contrast, for uncooled</p>
--	---

FIGURE 8 – Formulaire pour calculer le bruit d'un photo-détecteur

Table des figures

1.1	Représentation d'un sphérolite [107]	11
1.2	Sphérolite (polypropylene Isplen) observé au microscope optique en lumière polarisée	11
1.3	Rayon critique d'un germe associé à l'enthalpie	13
1.4	Les différents régimes de germination [41]	14
1.5	Régimes de croissance des sphérolites [51] [41]	15
1.6	Evolution de la température de demi-cristallisation ([62])	19
1.7	Cristallisation du polypropylène induite par compression [81]	20
1.8	Fonction d'Avrami du polypropylène HV252 en fonction de la température et de la pression	21
1.9	Influence du cisaillement sur la cristallisation Masubuchi <i>et al</i> [66], $1[s^{-1}] < \dot{\gamma} < 0.05[s^{-1}]$	22
1.10	Evolution de la cristallinité d'un polypropylène en fonction de l'épaisseur [69]	23
1.11	Influence du temps de relaxation après un pré-cisaillement [65] de $8.3s^{-1}$ pendant 1200 secondes	23
1.12	Mesure DSC lors de la cristallisation d'un échantillon de polypropylène	24
1.13	Cristallisation isotherme d'un polypropylene en DSC à $128^{\circ}C$	25
1.14	Onset de cristallisation pour du Polyéthylène en fonction de la vitesse de refroidissement [105]	26
1.15	Enthalpie de cristallisation à différentes vitesses de refroidissement	28
1.16	Comparaison du volume spécifique mesuré avec un PvT- Piston et un PvT type gnomix	31
1.17	Schéma de principe d'un appareil PvT à piston [56]	32
1.18	Influence du coefficient de Poisson sur un dispositif PvT-piston	33
1.19	Schéma de principe d'un appareil PvT à chambre de mercure [56]	33
1.20	Influence de la vitesse de refroidissement sur le volume spécifique [62]	34

1.21	Influence du gradient de température et de la pression pour la mesure du volume spécifique [62]	35
1.22	Schéma de principe d'une DSC à compensation de puissance	37
1.23	Schéma de principe DSC à flux de chaleur (TA 200)	37
1.24	Comparaison des mesures de conductivité sur du polypropylène [37]	39
1.25	Conductivité thermique d'un polypropylène à 47°C (a) et 87°C (b) en fonction du taux de cisaillement appliqué [23]	40
1.26	Influence de la pression sur la conductivité thermique du polypropylène [24]	41
1.27	Schéma de principe d'une plaque chaude gardée [51]	41
1.28	Schéma de principe de la méthode flash [35]	42
1.29	Schéma de principe de la sonde à choc (<i>Dawson et al</i> [80])	43
1.30	Identification de la conductivité avec une sonde à choc	44
2.1	Schéma en coupe du PvT α	49
2.2	Vue en coupe d'un capteur de flux du PvT α [1]	50
2.3	Volume de l'ensemble capsule+polymère mesuré sans recalage	51
2.4	Comparaison des mesures PvT α	52
2.5	Schéma de l'échantillon avant et après fusion et cristallisation	54
2.6	méthode de discrétisation	55
2.7	Algorithme de résolution	59
2.8	Comparaison cristallisation anisotherme des modèles volume finis et éléments finis	61
2.9	Représentation des fonctions chapeaux	63
2.10	Structure d'un problème inverse	64
2.11	Expérience numérique d'identification de la conductivité thermique à partir de la mesure de température	66
2.12	Sensibilité de la température au centre à la conductivité pendant l'expérience numérique	67
2.13	Test numérique pour identifier la conductivité thermique en forme de cloche	68
2.14	Influence du bruit de mesure sur l'évolution du critère dans le cas de la conductivité en cloche	69
2.15	Erreur liée à la méthode d'identification	69
2.16	Sensibilité de l'épaisseur à la conductivité en fonction de la variation d'épaisseur	70
2.17	Test numérique pour l'identification volumique de la conductivité en forme de cloche	71

2.18	Evolution du critère lors de l'identification volumique de la conductivité thermique	72
2.19	Erreur due à la méthode d'estimation	73
2.20	Données expérimentales pour l'estimation de la conductivité thermique en phase amorphe et semi-cristalline du polypropylène HV252	74
2.21	Sensibilité de la température à cœur aux conductivités en liquide	75
2.22	Sensibilité de la température à cœur aux conductivités en solide	75
2.23	Conductivité thermique du HV252 identifiée à partir de la mesure de température	77
2.24	Evolution des résidus de température lors l'identification de la conductivité thermique du HV252	77
2.25	Conditions aux limites et évolution du volume pour l'estimation de la conductivité par mesure de volume	78
2.26	Sensibilité réduite du volume à la conductivité thermique	79
2.27	Conductivité thermique du HV252 à l'état solide identifiée à partir du volume	79
2.28	Algorithme de choix du vecteur $K(T)$	81
2.29	Données expérimentales pour l'estimation de la cinétique de cristallisation	81
2.30	Sensibilité (à la cinétique) de l'épaisseur en fonction de la variation d'épaisseur	82
2.31	Cinétique identifiée à partir de la variation de volume (à $P=0.5\text{MPa}$)	83
2.32	Température et épaisseur reconstruite après identification ($P=0.5\text{MPa}$)	84
2.33	Données expérimentales et reconstruction numérique de l'identification de la cinétique du HV252 à 5MPa	85
2.34	Sensibilité réduite de l'épaisseur à la cinétique de cristallisation	85
2.35	Cinétique de cristallisation identifiée à 5MPa	87
2.36	Comparaison de la fonction cinétique identifiée avec la littérature	87
3.1	Photographie du moule PvT thermoplastique	90
3.2	Vue de dessus du moule PvT thermoplastique	91
3.3	Cavité moulante du PvT thermoplastique non instrumentée	92
3.4	Photographie de l'élément chauffant	93
3.5	Cavité moulante instrumentée du PvT thermoplastique	93
3.6	Peprésentation axi-symétrique du moule PvT thermoplastique	94
3.7	Comparaison des températures dans l'échantillon lors du chauffage	95
3.8	Comparaison du flux passant par le piston et par la cavité lors du refroidissement	97

3.9	Comparaison des températures dans l'échantillon lors du refroidissement	97
3.10	Evolution des températures en $r=0$ en fonction du temps pendant le refroidissement	98
3.11	Evolution de la température pendant le chauffage à 300°C	99
3.12	Refroidissement du PvT thermoplastique en l'absence de polymère	100
3.13	Evolution de la vitesse de refroidissement en fonction de la température	100
3.14	Evolution de la vitesse de refroidissement en fonction du temps	101
3.15	Volume de l'ensemble polymère-pastilles mesuré sans recalage	103
3.16	Données brutes de la mesure du volume spécifique du polypropylène HV252 à 60 MPa et à 2K/min	104
3.17	Mesure du volume spécifique du polypropylène HV252 à 60MPa et 2K/min	105
3.18	Influence de la vitesse de refroidissement sur la mesure du volume spécifique, $P=60$ MPa	106
3.19	Influence de la vitesse de refroidissement [93]	107
3.20	Volume spécifique du HV252 à 60MPa et 80MPa	107
3.21	Maillage transfers de chaleur radiaux	109
3.22	Condition limite et volume de l'expérience numérique pour l'identification de la cinétique à partir du PvT thermoplastique	110
3.23	Sensibilité réduite du volume à la cristallisation (sans bruit de mesure)	111
3.24	Sensibilité réduite du volume à la cinétique de cristallisation	112
3.25	Paramètres cinétiques identifiés et l'erreur asociée	113
3.26	Comparaison du volume de l'expérience numérique et du volume calculé à partir de la cinétique identifiée	113
3.27	Evolution du critère lors de l'identification de la cinétique de cristallisation (étude numérique du PvT thermoplastique)	114
3.28	Sensibilité de la variation de volume aux paramètres cinétiques lors du refroidissement à 100K/min et à 60 MPa	115
3.29	Erreur associée à l'estimation des paramètres cinétiques à 100K/min par méthode inverse	115
3.30	Evolution du volume et de la cristallinité relative du polypropylène HV252 en refroidissement à 100K/min et 60 MPa	116
3.31	Evolution de la température et de la cristallinité relative du polypropylène en refroidissement à 100K/min et 60 MPa	116
3.32	Evolution de la pression pendant la cristallisation à 100K/min	117
3.33	Evolution de K_{nak} mesuré en fonction de la température à 60MPa	118
3.34	Evolutions de la température de paroi et du volume du polymère amorphe en refroidissement à 50K/min	119

3.35	Etude de sensibilité du volume du polymère à la conductivité thermique en refroidissement à 50K/min et 60 MPa	120
3.36	Conductivité thermique identifiée à partir de mesure volumique à 60 MPa	121
4.1	Principe du dispositif Lagardère	123
4.2	Loi de Planck : Evolution de la luminance en fonction de la longueur d'onde	126
4.3	Ouverture numérique de la fibre	128
4.4	Eclairement du photodétecteur	129
4.5	atténuation dans la fibre	130
4.6	Etendue géométrique d'un détecteur	131
4.7	Déectivité spectrale des photodétecteurs	133
4.8	Spectre du polypropylène [10]	133
4.9	Spectre de l'emissivité du polypropylène avec colorant noir aux longueurs d'ondes courtes (mesuré par Benoit Rousseau)	134
4.10	Signal reçu par le photodétecteur après atténuation dans la fibre	135
4.11	Schéma axi-symétrique du dispositif piston, plaque et fibre optique	137
4.12	Evolution de la température de contact polymère-ZnSe et polymère-métal	137
4.13	Photographie du piston instrumenté	138
4.14	Reflectance de la peinture Nextel Velvet [27]	139
4.15	Courbe d'étalonnage du détecteur	140
4.16	Evolution de la luminance lors du refroidissement d'un polypropylène coloré en noir.	141
4.17	Température de surface et à cœur du polymère	142
4.18	Température de surface d'un mur semi-infini avec un coefficient d'échange	143
4.19	Schéma de principe du modèle numérique	144
4.20	Conditions limites du problème inverse	145
4.21	Sensibilité de la température de surface aux paramètres cinétiques K_{110} , K_{90} et K_{70} en fonction du temps	146
4.22	Fonction cinétique imposée et identifiée pour l'expérience numérique	146
4.23	Evolution du résidu en fonction du temps (avec et sans cinétique de cristallisation)	147
5.1	Schéma de principe d'une presse à injecter	150
5.2	Emplacement des capteurs de flux et de pression	151
5.3	Pression et flux enregistrés pendant l'injection (COP40)	152
5.4	Evolution de la pression et de la cristallinité au cours du temps sans germes additionnels	156
5.5	Germes additionnels et thermiques en fonction de l'épaisseur	157

5.6	Evolution de la pression et de la cristallinité au cours du temps avec des germes additionnels	157
5.7	Identification de la cinétique sur une large plage de température et pression	161
8	Formulaire pour calculer le bruit d'un photo-détecteur	168

Bibliographie

- [1] X. Aduriz, C. Lupi, N. Boyard, J. Bailleul, D. Leduc, V. Sobotka, N. Lefevre, X. Chapeleau, C. Boisrobert, and D. Delaunay. Quantitative control of RTM6 epoxy resin polymerisation by optical index determination. *Composites Science and Technology*, 67(15-16) :3196–3201, December 2007.
- [2] A. Agazzi. *Contribution à l’optimisation de la thermique des outillages dans le procédé d’injection des polymères thermoplastiques*. PhD thesis, Université de Nantes, 2011.
- [3] C. Angeloz, R. Fulchiron, A. Douillard, and B. Chabert. Crystallization of Isotactic Polypropylene under High Pressure (. *Macromolecules*, 33(11) :4138–4145, May 2000.
- [4] M. Avrami. Kinetics of phase change I. *Journal of chemical physics*, 7, 1939.
- [5] M. Avrami. Kinetics of phase change II. *Journal of chemical physics*, 8, 1940.
- [6] M. Avrami. Kinetics of phase change III. *Journal of chemical physics*, 9, 1941.
- [7] J. V. Beck, B. Blackwell, and C. R. ST. Jr Clair. *Inverse heat conduction III-Posed Problems*. Wiley-inte edition, 1985.
- [8] A. Bendada, K. Cole, M. Lamontagne, and Y. Simard. A hollow waveguide infrared thermometer for polymer temperature measurement during injection moulding. *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, 65(5) :2719–470, July 2003.
- [9] A. Bendada, K. Cole, M. Lamontagne, and Y. Simard. A hollow waveguide infrared thermometer for polymer temperature measurement during injection moulding. *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, 5(5) :464–470, September 2003.
- [10] A. Bendada, K. Cole, M. Lamontagne, and Y. Simard. Infrared radiometry using a dielectric-silver-coated hollow glass waveguide for polymer processing. *Infrared Physics Technology*, 45(1) :59–68, January 2004.
- [11] A. Bendada, F. Erchiqui, and A. Kipping. Understanding heat transfer mechanisms during the cooling phase of blow molding using infrared thermography. *NDT E International*, 38(6) :433–441, September 2005.

-
- [12] R.L. Blaine and S.M. Marcus. Derivation of temperature-modulated DSC thermal conductivity equations. *Journal of thermal analysis*, 54 :467–476, 1998.
- [13] M. Boutaous, P. Bourgin, and M. Zinet. Thermally and flow induced crystallization of polymers at low shear rate. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 165(5-6) :227–237, March 2010.
- [14] M. Boutaous, N. Brahmia, and P. Bourgin. Parametric study of the crystallization kinetics of a semi-crystalline polymer during cooling. *Comptes Rendus Mécanique*, 338(2) :78–84, February 2010.
- [15] S.A.E. Boyer and J-M. Haudin. Crystallization of polymers at constant and high cooling rates : A new hot-stage microscopy set-up q. *Polymer Testing*, 29(4) :445–452, 2010.
- [16] S.A.E. Boyer, L. Silva, M. Gicquel, S. Devisme, J. Chenot, and J. Haudin. How to determine the parameters of polymer crystallization for modeling the injection-molding process ? *International journal of material forming*, suppl 1 :599 – 602, 2008.
- [17] R. P. Brent. *Algorithms for minimization without derivatives*. 1973.
- [18] V. Brucato, F. De Santis, G. Lamberti, and G. Titomanlio. A new method for on-line monitoring of non isothermal crystallization kinetics of polymers. *Polymer bulletin*, 48 :207–212, 2002.
- [19] F. Cabannes and F. Gervais. Température de surface : mesure radiative. *Techniques de l'ingénieur*.
- [20] S. Chakravorty. PVT testing of polymers under industrial processing conditions. *Polymer Testing*, 21(3) :313–317, January 2002.
- [21] V Chegnimonhan, C Josset, and H Peerhossaini. Ice slurry crystallization based on kinetic phase-change modeling. *International journal of refrigeration - Revue internationale du froid*, 33(8, SI) :1559–1568, 2010.
- [22] S. Cheng and B. Lotz. Enthalpic and entropic origins of nucleation barriers during polymer crystallization : the Hoffman Lauritzen theory and beyond. *Polymer*, 46 :8662–8681, June 2005.
- [23] C. S. Dai and R. I. Tanner. Anisotropic thermal conductivity in sheared polypropylene. *Rheologica Acta*, pages 228–238, 2006.
- [24] A. Dawson, M. Rides, and J. Nottay. The effect of pressure on the thermal conductivity of polymer melts. *Polymer Testing*, 25(2) :268–275, April 2006.
-

-
- [25] C. De Rosa, F. Auriemma, V. Vinti, and M. Galimberti. Equilibrium Melting Temperature of Syndiotactic Polypropylene. *Macromolecules*, 31(18) :6206–6210, September 1998.
- [26] A. Degiovanni, J.C. Batsale, and D. Maillet. Mesure de la diffusivité longitudinale de matériaux anisotropes. *Revue générale de Thermique*, 35 :141–147, 1996.
- [27] M. Dury, T. Theocharous, N. Harrison, N. Fox, and M. Hilton. Common black coatings - reflectance and ageing characteristics in the 0.32 -14.3 μm wavelength range. *Optics Communications*, 270(2) :262–272, February 2007.
- [28] J. H. Dymond and R. Malhotra. The Tait equation : 100 years on. *International Journal of Thermophysics*, 9(6) :941–951, November 1988.
- [29] K Eiermann. Modellmäßige Deutung der Wärmeleitfähigkeit von Hochpolymeren. *Colloid Polymer Science*, 201(1) :3–15, 1965.
- [30] K Eiermann. No Title. page 201, 1965.
- [31] R. Forstner, G. W. M. Peters, C. Rendina, J. W. Housmans, and H. E. H. Meijer. Volumetric rheology of polymers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 98(3) :683–691, November 2009.
- [32] G. E. Forsythe, M. A. Malcolm, and C. B. Moler. *Computer methods for mathematical computations*. 1976.
- [33] R. Fulchiron, E. Koscher, G. Poutot, D. Delaunay, and G. Régnier. Analysis of the Pressure Effect on the Crystallization Kinetics of Polypropylene : Dilatometric Measurements and Thermal Gradient Modeling. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 40(3) :297–314, May 2001.
- [34] G. Gaussorgues, F. Micheron, J-P. Pocholle, and J-L. Meyzonnette. Détecteurs infrarouges. *Techniques de l'ingénieur*, 1996.
- [35] B. Hay, J-C. Batsale, and J-R. Filtz. Mesure de la diffusivité thermique par la méthode flash, 2004.
- [36] A. T. J. Hayward. Compressibility equations for liquids : a comparative study. *British Journal of Applied Physics*, 18(7) :965, 1967.
- [37] C. A. Hieber. Modeling/simulating the injection molding of isotactic polypropylene. *Polymer Engineering Science*, 42(7) :1387–1409, July 2002.
- [38] D. Hoffman and L. Miller. Kinetics of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited : theory and experiment. *Polymer*, 38(13), 1997.
-

-
- [39] T. Jurkowski, Y. Jarny, and D. Delaunay. Estimation of thermal conductivity of thermoplastics under moulding conditions : an apparatus and an inverse algorithm. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 40(17) :4169–4181, October 1997.
- [40] M. R. Kamal. Heat transfer in injection molding of crystallizable polymers. *Polymer Engineering and Science*, 16(9) :1077–697, June 1984.
- [41] S. Karpp-Pfordt. *Cristallisation induite par cisaillement du MXD6 dans différentes formulations*. PhD thesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2006.
- [42] S. Klarsfeld and F. De Ponte. Conductivité thermique des isolants. *Techniques de l'ingénieur*, (0), 2002.
- [43] K.Nakamura, T. Watanabe, K.Katayama, and T.Amano. Some aspect of non-isothermal crystallization of polymers I. *Journal of Applied Polymer Science*, 16 :1077–1091, 1972.
- [44] K.Nakamura, T.Amano, and K.Katayama. Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers II. *Journal of Applied Polymer Science*, 17 :1031–1041, 1973.
- [45] A. N Kolmogoroff. On the statistical theory of the crystallization in metal. *Isv. Akad. Nauk SSSR, Ser Math*, 1 :355–359, 1937.
- [46] E. Koscher. *Effet du cisaillement sur la cristallisation du polypropylène : aspects cinétiques et morphologiques*. PhD thesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2001.
- [47] E. Koscher and R. Fulchiron. Influence of shear on polypropylene crystallization : morphology development and kinetics. *Polymer*, 43 :6931–6942, 2002.
- [48] J. I. Lauritzen and Hoffman J D. Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solution. *Journal of research of the national bureau of standards section a-physics and chemistry*, 64(1) :73–102, 1960.
- [49] M. Le, S. Belhabib, C. Nicolazo, P. Vachot, P. Mousseau, A. Sarda, and R. Deterre. Pressure influence on crystallization kinetics during injection molding. *Journal of Materials Processing Technology*, 211(11) :1757–1763, November 2011.
- [50] P. Le Bot. *Comportement thermique des semi-cristallins injectés. Application à la prédiction des retraits*. PhD thesis, Université de Nantes, 1998.
- [51] R. Le Goff. *Etude et modélisation des transferts thermiques lors de la solidification de pièces injectées en polymère semi-cristallin chargé de fibres*. PhD thesis, Université de Nantes, 2006.
-

-
- [52] R. Le Goff, N. Boyard, V. Sobotka, N. Lefèvre, and D. Delaunay. Inverse estimation of the crystallization kinetic function of semi-crystalline polymers and short fibre reinforced composites in moderate cooling conditions. *Polymer Testing*, 30(6) :678–687, September 2011.
 - [53] R. Le Goff, D. Delaunay, N. Boyard, Y. Jarny, T. Jurkowski, and R. Deterre. On-line temperature measurements for polymer thermal conductivity estimation under injection molding conditions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52(5-6) :1443–1450, 2009.
 - [54] R. Le Goff, G. Poutot, D. Delaunay, R. Fulchiron, and E. Kosher. Study and modeling of heat transfer during the solidification of semi-crystalline polymers. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48 :5417–5430, 2005.
 - [55] B. Le Neindre and P. Cancouët. Équations d’état des polymères. *Techniques de l’ingénieur*, 33(0), 2009.
 - [56] B. Le Neindre and P. Cancouët. Mesure des volumes spécifiques des polymères. *Techniques de l’ingénieriques*, (0) :0–12, 2009.
 - [57] Z-C. Lin and V-H. Lin. Thermal conductivity investigation for upsetting with a procedure of combining inverse model and the proposed regularization of Tikhonov method. *Journal of Materials Processing Technology*, 167(2-3) :208–217, August 2005.
 - [58] C. M. A. Lopes and M. I. Felisberti. Thermal conductivity of PET / (LDPE / Al) composites determined by MDSC. *Polymer testing*, 23 :637–643, 2004.
 - [59] A.T. Lorenzo, M. L. Arnal, J. Albuérne, and A. J. Müller. DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of the Avrami equation to fit the data : Guidelines to avoid common problems. *Polymer Testing*, 26(2) :222–231, April 2007.
 - [60] E. Lutton. Algorithmes génétiques et algorithmes évolutionnaires. *Techniques de l’ingénieur*, (0) :0–17, 2006.
 - [61] J-F. Luyé. *Etude thermophysique du refroidissement du polypropylène injecté*. PhD thesis, Ecole nationale supérieure d’Arts et Métiers - Centre de Paris, 1999.
 - [62] J-F Luyé, G. Régnier, P. Le Bot, D. Delaunay, and R. Fulchiron. PVT measurement methodology for semicrystalline polymers to simulate injection-molding process. *Journal of Applied Polymer Science*, 36(2) :302–311, January 2000.
 - [63] L. Mandelkern. *Crystallization of polymer I*. 2002.
 - [64] L. Mandelkern. Crystallization kinetics of homopolymers : overall crystallization : a review. *Biophysical chemistry*, 112(2-3) :109–16, December 2004.
-

-
- [65] J. A. Martins, W. Zhang, and A. M. Brito. Origin of the melt memory effect in polymer crystallization. *Polymer*, 51(18) :4185–4194, 2010.
- [66] Y. Masubuchi. Thermal analysis of shear induced crystallization by the shear flow thermal rheometer : isothermal crystallization of polypropylene. *Polymer*, 42(11) :5023–5027, May 2001.
- [67] E. Mathey. *Optimisation numérique du refroidissement des moules d’injection de thermoplastiques basée sur la simulation*. PhD thesis, Université de Toulouse, 2004.
- [68] S. MATTEÏ. Rayonnement thermique des matériaux opaques. *Techniques de l’ingénieur*, 2005.
- [69] R. Mendoza. *Morphologies induites dans les pièces en polyoléfine moulées par injection*. PhD thesis, Ecole nationale supérieure d’Arts et Métiers - Centre de Paris, 2005.
- [70] A. Millisher. *Transferts thermiques dans le procédé d’injection BMC(bulk molding compound)*. PhD thesis, Université de Nantes, 2000.
- [71] S. Naudy, L. David, C. Rochas, and R. Fulchiron. Shear induced crystallization of poly(m-xylylene adipamide) with and without nucleating additives. *Polymer*, 48 :3273–3285, 2007.
- [72] R. Otmani, M. Zinet, M. Boutaous, and H. Benhadid. Numerical Simulation and Thermal Analysis of the Filling Stage in the Injection Molding Process : Role of the Mold-Polymer Interface. *Journal of Applied Polymer Science*, 121 :1579–1592, 2011.
- [73] T. Ozawa. Kinetics of non-isothermal crystallization. *Polymer*, 12(3) :150–158, 1971.
- [74] R. M. Patel and J. E. Spruiell. Crystallization Kinetics During Polymer Processing -Analysis of Available Approaches for Process Modeling. *Polymer Engineering and Science*, 31(10) :730–738, 1991.
- [75] V. Petraccone, G. Guerra, C. De Rosa, and A. Tuzi. Extrapolation to the equilibrium melting temperature for isotactic polypropylene. *Macromolecules*, 18 :813–814, 1985.
- [76] E. Piorkowska and A. Galeski. Modeling of polymer crystallization in plates, pipes, and rods during cooling. *Journal of Applied Polymer Science*, 86(6) :1363–1372, November 2002.
- [77] G. Poutot. *Etude des transferts thermiques lors de la cristallisation d’un polymère semi-cristallin*. PhD thesis, Université de Nantes, 2002.
-

-
- [78] S Quilliet. *Transferts thermiques à l'interface polymères-métal dans le procédé d'injection des thermoplastiques*. PhD thesis, University of Nantes, 1998.
- [79] R. Ramsaroop and P. Persad. Determination of the heat transfer coefficient and thermal conductivity for coconut kernels using an inverse method with a developed hemispherical shell model. *Journal of Food Engineering*, 110(1) :141–157, May 2012.
- [80] M. Rides, J. Morikawa, L. Halldahl, B. Hay, H. Lobo, A. Dawson, and C. Allen. Intercomparison of thermal conductivity and thermal diffusivity methods for plastics. *Polymer Testing*, 28(5) :480–489, August 2009.
- [81] N.M. Rudolph, T.A. Osswald, and G.W. Ehrenstein. Influence of Pressure on Volume, Temperature and Crystallization of Thermoplastics during Polymer Processing. *International polymer processing*, 26(3, SI) :239–248, 2011.
- [82] P. Sajkiewicz, L. Carpaneto, and A. Wasiak. Application of the Ozawa model to non-isothermal crystallization of poly (ethylene terephthalate). *Polymer*, 42 :5365–5370, 2001.
- [83] C. Schick. Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 395(6) :1589–611, December 2009.
- [84] W. Schneider. Non - Isothermal Crystallization Crystallization of Polymers. In *International Polymer Processing*, pages 151–154, 1988.
- [85] R. S. Spencer, G. D. Gilmore, and R. M. Wiley. Behavior of Granulated Polymers under Pressure. *Journal of Applied Physics*, 21(6) :527, 1950.
- [86] P. G. Tait. *Physics and chemistry of the voyage of H.M.S challenger (volume 2)*. Londres, 1888.
- [87] Tammann. -. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 17 :620, 1895.
- [88] X. Tardif, A. Agazzi, V. Sobotka, N. Boyard, Y. Jarny, and D. Delaunay. A multifunctional device to determine specific volume, thermal conductivity and crystallization kinetics of semi-crystalline polymers. *Polymer Testing*, 31(6) :819–827, September 2012.
- [89] T. Telejko and Z Malonowski. Application of an inverse solution to the thermal conductivity identification using the finite element method. *Journal of Materials Processing Technology*, 146 :145–155, January 2004.
- [90] J. P. Trotignon and J. Verdu. Skin-core structure fatigue behavior relationships for injection-molded parts of polypropylene .1. Influence of molecular-weight and injection conditions on the morphology. *Journal of applied polymer science*, 34(1) :1–18, 1987.
-

-
- [91] J. P. Trotignon and J. Verdu. Skin-core structure fatigue behavior relationships for injection-molded parts of polypropylene .2. Morphology fatigue behavior relationships. *Journal of applied polymer science*, 34(1) :19–36, 1987.
 - [92] B.H.A.A Van den Brule. A network theory for the thermal conductivity of an amorphous polymeric material. *Rheologica Acta*, 28 :257–166, 1989.
 - [93] M. van Drongelen, T.B. van Erp, and G.W.M. Peters. Quantification of non - isothermal, multi-phase crystallization of isotactic polypropylene :The influence of cooling rate and pressure. *Polymer*, pages 1–12, August 2012.
 - [94] D. W. Van Krevelen. *properties of polymer. Their correlation with chemical structure ; their numerical Estmation and Prediction from Additive Group contributions*. Elsevier, Amsterdam - Lausanne- New York - Oxford - Shannon - Tokyo, 1990.
 - [95] D. C. Venerus, J. D. Schieber, H. Iddir, and A. Broerman. Anisotropic Thermal Diffusivity Measurements in Deforming Polymers and the Stress-Thermal Rule 1. 22(4) :1215–1225, 2001.
 - [96] K. Watanabe, T. Suzuki, Y. Masubuchi, T. Taniguchi, J-I. Takimoto, and K. Koyama. Crystallization kinetics of polypropylene under high pressure and steady shear flow. *Polymer*, 44 :5843–5849, 2003.
 - [97] R. K. Weese. Thermal conductivity of Tetryl by modulated differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, 429 :119–123, 2005.
 - [98] J. C. Won, R. Fulchiron, A. Douillard, B. Chabert, J. Varlet, and D. Chomier. The crystallization kinetics of polyamide 66 in non-isothermal and isothermal conditions : Effect of nucleating agent and pressure. *Polymer Engineering and Science*, 40(9) :779–2071, September 2000.
 - [99] J. C. Won, R. Fulchiron, A. Douillard, B. Chabert, J. Varlet, and D. Chomier. Effect of the pressure on the crystallization behavior of polyamide 66. *Journal of Applied Polymer Science*, 19(7) :467–1029, May 2001.
 - [100] B. Wunderlich. *Thermal analysis of polymeric materials*. Berlin Heidelberg New York, 2005.
 - [101] K. Yamada, M. Hikosaka, A. Toda, S. Yamazaki, and K. Tagashira. Equilibrium Melting Temperature of Isotactic Polypropylene with High Tacticity : 1. Determination by Differential Scanning Calorimetry. *Macromolecules*, (1) :4790–4801, 2003.
 - [102] W. J. Yoo, D. H. Cho, K. W. Jang, S. H. Shin, J.K. Seo, S-C. Chung, B. Lee, B. G. Park, J. H. Moon, Y-H. Cho, and S Kim. Infrared Radiation Thermometer Using a
-

-
- Silver Halide Optical Fiber for Thermal Ablation. *Optical Review*, 16(3) :387–391, 2009.
- [103] W. J. Yoo, K. W. Jang, J. K. Seo, J. Moon, K.-T. Han, J.-Y. Park, B. G. Park, and B. Lee. Development of a 2-channel embedded infrared fiber-optic temperature sensor using silver halide optical fibers. *Sensors*, 11(10) :9549–59, January 2011.
- [104] E. Zhuravlev and C. Schick. Fast scanning power compensated differential scanning nano-calorimeter : 1. The device. *Thermochimica Acta*, 505(1-2) :1–13, June 2010.
- [105] E. Zhuravlev and C. Schick. Fast scanning power compensated differential scanning nano-calorimeter : 2. Heat capacity analysis. *Thermochimica Acta*, 505(1-2) :14–21, June 2010.
- [106] M. Zinet, R. Otmani, M. Boutaous, and P. Chantrenne. Numerical Modeling of Nonisothermal Polymer Crystallization Kinetics : Flow and Thermal Effects. *Polymer Engineering and Science*, 2010.
- [107] Matthieu Zinet. *Modélisation de la cristallisation des polymères dans les procédés de plasturgie : quantification des effets thermiques et rhéologiques*. PhD thesis, INSA Lyon, 2010.

RESUMÉ

Cristallisation et transferts thermiques dans un polymère thermoplastique semi-cristallin en refroidissement rapide sous pression

Une description précise des transferts de chaleurs est indispensable dans la simulation et l'optimisation de procédés, la qualité des pièces thermoplastiques semi-cristallines étant fortement liée à l'histoire thermique pendant la mise en forme. Cela requiert de connaître précisément les propriétés thermophysiques du polymère pour obtenir des résultats fiables. L'objectif de ce travail est de développer des dispositifs expérimentaux associés à des méthodes d'identifications afin de mesurer les propriétés thermiques et la cinétique de cristallisation du polymère dans les conditions de mise en œuvre.

Une première étude expérimentale a permis de mettre au point un protocole de mesure et d'identification des propriétés thermiques ainsi que la cinétique de cristallisation de polypropylène par méthodes inverses sous faible pression et à faible vitesse de refroidissement. En parallèle, un nouvel appareil PvT fonctionnant jusqu'à 400°C et 200 MPa a été conçu et validé expérimentalement. La conductivité thermique et la cinétique de cristallisation ont été mesurées sous forte vitesse de refroidissement et sous forte pression.

Un capteur de luminance combinant une fibre optique et un photodétecteur a été installé sur un banc expérimental du laboratoire pour mesurer la température de surface d'un polypropylène et ainsi identifier sa cinétique de cristallisation en refroidissement très rapide. Le capteur a ainsi été calibré et validé expérimentalement.

La dernière partie traite du procédé d'injection thermoplastique en présentant une méthodologie d'identification de la cinétique de cristallisation à partir de la mesure de pression.

Transferts thermiques ; cristallisation ; refroidissement rapide ; méthode inverse ; PvT ; cinétique

Abstract

Crystallization and heat transfer in a semi-crystalline thermoplastic polymer under pressure and high cooling rate

An accurate description of the heat transfer is essential in the simulation and optimization of processes, the quality of semi-crystalline thermoplastic parts is strongly linked to the thermal history during the formatting. Reliable results require a fine knowledge of the thermophysical properties of the polymer. The objective of this work is to develop experimental devices associated with identification methods to measure the thermal properties and crystallization kinetics of polymer under the material forming conditions.

A measurement protocol and the identification of thermal properties and crystallization kinetics of polypropylene by inverse methods under low pressure and low cooling rate has been developed in a first study. Then, a new PvT device running up to 400 ° C and 200 MPa has been designed and experimentally validated. The thermal conductivity and the crystallization kinetics were measured under high cooling rate and high pressure.

A luminance sensor combining an optical fiber and a photodetector has been set up on a device of the laboratory in order to measure the surface temperature of a polypropylene and thus to identify its crystallization kinetics under high cooling rate. The sensor has been experimentally calibrated and validated.

The last part deals with the thermoplastic injection process by presenting a methodology for identifying the kinetics of crystallization from the pressure measurement.

Heat transfert ; crystallization ; hight cooling rate ; inverse methode ; PvT ; kinétics